

排ガス NO_x 除去触媒技術の研究開発

濱田 秀昭

旧化学技術研究所／旧物質工学工業技術研究所／産業技術総合研究所

要旨

本研究は、筆者らが 1986 年から 20 年以上かけて行った排ガス中の窒素酸化物を無害化除去する固体触媒の研究開発の経緯を、ほぼ時の経過に沿ってまとめたものである。種々の燃焼器やエンジンで燃料の燃焼に伴って発生する窒素酸化物 (NO_x と称する) は人体や環境に有害であり、その低減が求められている。排ガス NO_x 除去触媒技術としては、1960～70 年代に開発された大型ボイラー対応の排煙脱硝触媒 (アンモニア選択還元) とガソリン自動車対応の三元触媒が実用化されていた。しかし 1980 年頃ディーゼル自動車排ガスからの NO_x が原因となる大気汚染が再び深刻化してきた。ところが、ディーゼル自動車排ガスはガソリン自動車と違って酸素を含んでいるので三元触媒は適用できず、一方、アンモニア選択還元は毒性のアンモニアを使用するため自動車に搭載することは困難であった。このような状況下で、ディーゼル自動車に適用できる有効な NO_x 除去触媒技術の開発が望まれていた。

筆者らは、1986 年からディーゼル自動車対応の NO_x 除去触媒技術の研究開発を開始した。当初、還元剤を必要としない NO 直接分解触媒の開発を目指して研究を進め、その結果、従来触媒を超える活性を有する Ag-Co₃O₄ 等の触媒を見出した。しかし、他の研究者が見出した Cu-ZSM-5 ゼオライト触媒を含めて NO 直接分解触媒はいずれも共存酸素により活性が大きく低下し、ディーゼル自動車への適用は困難であることが明らかとなった。

一方、1990 年に、Cu-ZSM-5 ゼオライト触媒が炭化水素を還元剤とする NO 選択還元 (HC-SCR) という新反応に高い活性を有することが見出され、新たな研究展開の糸口となった。従来、酸素共存下で NO を選択還元できるのはアンモニア還元剤のみという常識があったが、この発見は、炭化水素還元剤も酸素存在下で NO を還元できることを示すものであった。しかし、それまで HC-SCR 自体が不可能な反応とされてきたため、本反応は Cu-ZSM-5 触媒で特異的に進行するものと思われていた。

筆者らは、このような考えに疑問を抱き、HC-SCR 反応に対する幅広いスクリーニングを行った。その結果、銅を含まない H-ZSM-5 などのプロトン型ゼオライトが本反応に高活性な触媒になることを発見した。H-ZSM-5 は NO 直接分解には全く活性を示さず、このことは、NO 直接分解と HC-SCR が別の反応であることを示唆している。筆者らは、続いて、H-ZSM-5 の HC-SCR 活性が固体酸塩基性に起因するのではないかと考え、ゼオライト以外の種々の金属酸化物の活性を調べた結果、単純酸化物である活性アルミナが高い活性を示すという画期的事実を新たに見出した。この結果は、HC-SCR が多くの触媒で起こ

る一般的な反応であることを示しており、その後の 1990 年代の NO_x 除去触媒と環境触媒研究開発ブームの到来の契機になった。

筆者らは、その後、民間会社との共同研究のスキームを活用して幅広い触媒スクリーニングを行い、多くの有効な触媒種を見出した。特にアルミナ系触媒による HC-SCR について研究を進め、基礎研究的には、酸素の存在が HC-SCR で必要なこと、NO₂ や炭化水素の部分酸化体が重要な反応中間体であることなどの新たな知見を明らかにし、触媒の作用機構、反応機構を解明した。また、本反応が多段階ステップの経路で進むことを考察し、複数の触媒種の協奏効果が発現することも見出した。さらに、純アルミナ触媒ではメタノールが有効な還元剤となることから、本触媒システムの実用化を検討し、定置式ディーゼル機関の排ガス NO_x 処理触媒システムを企業と共同で開発した。ディーゼル車への適用に関しては、現在は尿素 SCR や NO_x 吸蔵還元触媒が対策技術の主流となっているが、一部の中型・小型ディーゼル車に対して、2010 年代に日野自動車が HC-SCR 実用化システムを開発し実用化に成功している。

2000 年代に入ってから、筆者らは、HC-SCR と同じく不可能とされてきた水素を還元剤とする NO 選択還元 (H₂-SCR) の研究を開始した。本反応は白金族金属が有効であるとの報告が断片的に出されてきたが、筆者らは、改めて担持白金族触媒の活性を調査した結果、担持 Pt、Pd 触媒が H₂-SCR に活性であるが SO₂ 存在下で失活するのに対し、Ir、Rh をシリカに担持した触媒が SO₂ 共存下での H₂-SCR に高い活性を発現することを新たに見出した。Ir/SiO₂ に対しては Li が、Rh/SiO₂ に対しては Zn の添加が活性を向上させることもわかった。

筆者らは続いて、CO を還元剤とする NO 選択還元 (CO-SCR) についての研究へ展開した。CO-SCR に対しては Ir のみが特異的な触媒活性を発現し、特に Ir/SiO₂ が SO₂-O₂ 共存下で高い活性を示した。SO₂ の NO 還元促進効果の要因を調べた結果、SO₂ が触媒表面に吸着し、触媒活性種である Ir を活性な金属状態に保持するため、と結論した。さらに、CO-SCR 用 Ir/SiO₂ の改良について検討し、Nb、W の添加が活性を向上させ、特に W 添加 Ir/SiO₂ は SO₂ の非共存下でも高い CO-SCR 活性を示すこと、また、Ba の同時添加が触媒性能を一層向上させることを明らかにした。最終的に、本触媒をセラミックスやメタル担体に担持したハニカム触媒を調製して、実用性能を評価した。その結果、寿命試験により長時間にわたって触媒性能を維持できること、さらに実ディーゼルエンジンを使った評価では、CO を還元剤として添加する必要があるものの、NO_x を有効に除去できることが明らかとなった。

自動車エンジンにおいては、NO_x 排出とエンジン効率 (CO₂ 排出) がトレードオフの関係にあって、地球温暖化防止の観点でも排ガス NO_x 除去触媒技術は今後とも極めて重要であり、現在も活発に研究が続けられている。

目次

要旨	1
目次	3
1. はじめに	
1. 1 窒素酸化物問題	4
1. 2 NO _x 低減技術の概要	4
2. 研究の契機	
2. 1 当時の状況	5
2. 2 研究の開始	7
3. NO 直接分解触媒の研究	
3. 1 NO 直接分解の特性	7
3. 2 反応装置の設計と構築	8
3. 3 触媒の探索と改良	9
3. 4 NO 分解触媒の活性比較と実用性能	11
4. 炭化水素類による NO 選択還元触媒の研究	
4. 1 新反応と新触媒の発見	13
4. 2 アルミナ触媒の性能	17
4. 3 反応機構	18
4. 4 触媒の改良	22
4. 5 研究の広がり と 国際共同研究	23
4. 6 実用化研究	26
5. 水素、CO による NO 選択還元触媒の研究	
5. 1 水素による NO 選択還元	28
5. 2 CO による NO 選択還元	30
5. 3 CO-SCR 用触媒の改良と実用化検討	31
6. 研究のまとめと展望	34
7. 謝辞	35
8. 参考文献	36
9. 本研究の内容に関する解説・総説	38
10. 筆者略歴	40

1. はじめに

1. 1 窒素酸化物問題

燃焼器やエンジン中で燃料の燃焼に伴って発生する窒素酸化物は人体や環境に有害な大気汚染物質であり、その低減が求められている。主要なガス状窒素酸化物としては、燃焼における一次生成物である一酸化窒素 (NO)、NO が酸化されて二次的に生成する二酸化窒素 (NO₂)、さらに亜酸化窒素 (N₂O) があるが、このうち NO₂ は人体に有害で酸性雨の原因となるのでその元物質の NO と総称して NO_x と総称される。一方、N₂O は有害性は少ないが、温室効果が極めて高いため近年問題となっている。本稿で紹介する研究は、NO_x 特に排ガス中の主成分である NO の除去技術を主たる対象としている。

NO_x の発生原因としては、大きく、燃料中の含窒素有機化合物が酸化されて生成する Fuel NO_x と、燃焼に使用される空気中の窒素と酸素が高温で化合することによって生成する Thermal NO_x があるが、後者の場合、どんなにクリーンな燃料を使用しても燃焼に空気を使用する限り発生をゼロにすることはできない。さらに、NO_x は燃焼効率が低い高温燃焼ほど多く発生するので、エンジンの場合は燃費とトレードオフの関係がある。エンジンでは、大気汚染物質である粒子状物質 (PM、黒煙) と NO_x の間にもトレードオフの関係があることも知られている。従って、排ガス NO_x の低減は、環境保全のみならず、省エネルギーや地球温暖化問題とも密接に関係する重要な課題である。

1. 2 NO_x 低減技術の概要

NO_x を低減する方法には、①燃料の脱窒素による Fuel NO_x の低減、②燃焼改善による Thermal NO の低減、③発生した排ガス中 NO_x の除去、の三つがある。このうち、①の方法では Thermal NO_x を減らすことはできず、また、②の方法は、エンジンや燃焼器の燃焼効率を下げってしまう弱点がある。③の方法では、吸着や溶液吸収などの方法もあるが、これまで、固体触媒を使って NO を N₂ へと変換し無害化する方法 (接触除去法) が主要な役割を果たしてきた。触媒とは、化学反応を促進する働きを持つ化学機能材料である。

触媒を使って NO を N₂ に変換する反応は、直接 N₂ と O₂ に分解する直接分解と、還元剤を用いて NO を N₂ に還元する接触還元に分類される。NO 直接分解は、熱力学的に 1000℃以下で十分進行する可能性のある反応で、古くから特定の貴金属や金属酸化物が触媒活性を示すことが報告されているが、実用に耐える高活性触媒は知られていなかった。一方、還元剤を使った NO 還元は反応速度が高く、実用触媒技術も開発されてきた。ここで、NO 還元を燃焼排ガスに適用する場合、一般的に還元剤は酸素と反応しやすいため、酸素が共存しても NO との反応で N₂ へ還元できる選択還元 (SCR: Selective Catalytic Reduction) と、酸素非共存下でのみ NO を還元できる非選択還元に分類される。

NO_x による大気汚染が問題になってきた 1960~1970 年代において、ボイラー等の大型燃焼器を対象とした排煙脱硝法とガソリン車の三元触媒法の開発が行われ実用化された。

排煙脱硝法は、排ガス中にアンモニアを還元剤として投入し触媒を使って NO を N₂ に還元する。ボイラー等の固定発生源からの排ガスには数百 ppm オーダーの NO_x の他に数%の残存酸素が含まれている。このため、通常の還元剤は残存酸素と優先的に反応してしまう問題がある。排煙脱硝法では、酸素共存下でも NO を選択的に還元できる還元剤であるアンモニアを用いることにより、NO_x を酸素共存下で還元無害化除去するもので、本反応はアンモニア選択還元 (NH₃-SCR) と呼ばれる。本法は、東京工業試験所で精力的に研究が行われ、乾式接触還元法触媒として二酸化チタンに酸化バナジウムを担持した触媒が開発され、実証試験が行われた。この間の経緯は、西嶋昭生・栗木安則・濱田秀昭が 2016 年に執筆した AIST 研究秘話「脱硫・脱硝等の環境保全技術」を参照されたい。

一方、ガソリン自動車排ガスに関しては、三元触媒法が 1970 年代に開発された。本法は、排ガス中に共存する炭化水素 (HC) と CO を還元剤とし、貴金属系触媒を用いて NO を還元するものであるが、酸素が高濃度で存在すると NO を還元できないので非選択還元分類される。通常のガソリン自動車は、後述のように排ガス中の酸素濃度が低いので本法が適用できる。実際、自動車排ガスによる大気汚染が問題になってきた 20 世紀中頃以降自動車排ガス規制が年々強化されてきたが、厳しい昭和 53 年 (1978 年) 規制に対してはこのガソリン自動車三元触媒の実用化が大きな役割を果たし、今日に至るまでガソリン自動車では三元触媒が排ガス浄化の主流対策となっている。

2. 研究の契機

2. 1 当時の状況

上述のように、排煙脱硝法やガソリン自動車三元触媒法の適用により大気汚染状況は好転したが、それでも完全な解消とはならなかった。図 1 に、1984 年 (昭和 59 年) ~1993 年 (平成 5 年) における我が国の NO₂ による大気汚染状況を示す。全国各地に設けられた一般局と自排局における NO₂ 環境基準の達成状況は 50%以下と厳しい状況であった。

この NO₂ 汚染悪化の大きな要因はディーゼル自動車から排出される NO_x である。自動車エンジンの空燃比 (空気過剰率ともいう) とエンジン特性との関係を図 2 に示す。ここで、空燃比とはエンジンに送り込む燃料と空気の比率のことで、理論空燃比は燃料と空気中の酸素が等量的に反応しどちらも余って排ガス中に出てこない比率のことをいう。理論空燃比で運転されるガソリン自動車は排ガス中の酸素濃度が低く非選択還元の三元触媒法で NO_x を除去できるが、ディーゼル自動車は高い空燃比 (リーンバーン) で運転され排ガス中に酸素が余って出てくるので三元触媒法は適用できない。ちなみに、エンジン燃費は高い空燃比ほど向上する。一方、アンモニアを還元剤として使えば酸素を含むディーゼル排ガスにも適応可能であるが、毒性ガスのアンモニアを積んで走るのは非現実的である。従って、ディーゼル車から排出される NO_x を低減する方法としてはエンジン燃焼の改善が唯一の対策であった。当時のディーゼル自動車排ガス NO_x 規制値の強化状況を表 1 に

示す。このような状況の下で、ディーゼル排ガスにも適用可能な新規排ガス NOx 除去触媒技術の開発が強く望まれていた。

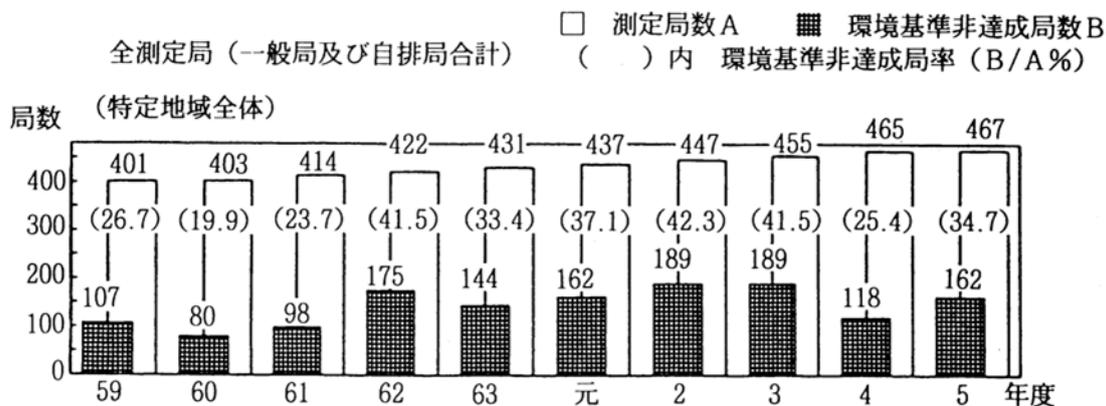


図1 NO₂にかかる環境基準達成状況(自動車NOx法特定地域)

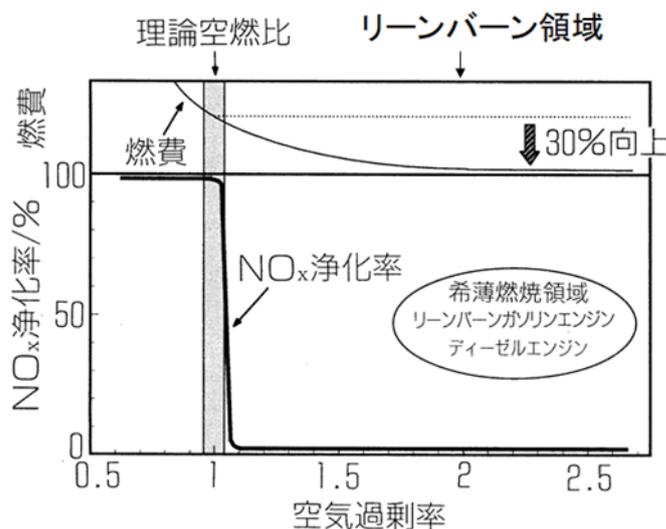


図2 自動車エンジンの空燃比(空気過剰率)とエンジン特性の関係

表1 ディーゼル自動車排ガスNOx規制値(短期1993年、長期1997年)

車種	規制対象	現行規制	短期目標(削減率)	長期目標(削減率)
軽量車 <1.7t	NOx	0.9 g/km	0.6 g/km (33%)	0.4 g/km (56%)
	H ^o ディキュレート		0.2 g/km	0.08 g/km
中量車 1.7~ 2.5t	NOx 直噴	380 ppm	1.3 g/km (35%)	0.7 g/km (65%)
	副室	260 ppm	同上 (0%)	同上 (46%)
	H ^o ディキュレート		0.25 g/km	0.09 g/km
重量車 2.5t<	NOx 直噴	400 ppm	6.0 g/kWh (17%)	4.5 g/kWh (38%)
	副室	260 ppm	5.0 g/kWh (2%)	同上 (12%)
	H ^o ディキュレート		0.7 g/kWh	0.25 g/kWh
全車	黒煙	50%	40%	25%

2. 2 研究の開始

筆者は、1974年に当時の通商産業省（現経済産業省）工業技術院東京工業試験所（東工試：初台）に入所し、触媒研究を始めた。入所後5年間は特別研究「無公害プロセスの研究」という研究テーマで有害副生物を出さない芳香族アミンの製造研究に携わったが、1979年の研究所の筑波移転と研究所名の化学技術研究所（化技研）への変更を契機とし、当時の化学企業が総力を挙げて取り組んだ国家プロジェクト「シーワン（C1）化学プロジェクト（1980-1986）」に参加した。本プロジェクトでは、合成ガスからC₂含酸素基礎化学品を製造する触媒の研究開発に取り組み、またこの間に、工業技術院本院への出向や米国スタンフォード大学への留学も経験することができた。

1986年にC1プロジェクトがほぼ成功裏に終了した後、次に取り組む研究テーマを研究グループでいろいろと検討し、当時の状況を鑑みて、新たにディーゼル排ガスに適用できる新規のNO_x除去触媒の開発に取り組むこととした。研究を始めるにあたっては研究費が必要であるが、幸い、上司のご尽力で1997年に環境庁（現環境省）の「公害特別研究」の研究費を獲得できた上、通産省資源エネルギー庁石油精製課の協力を得て、石油活性化センター（PEC、その後JPEC）の「新シーズ研究」との共同研究を開始することができた。この新シーズ研究ではPECが化学技術研究所内に研究室を作り、石油会社（コスモ石油）からの出向者を受け入れて共同で研究するという形態をとった。このように、人と研究費という研究に必要な不可欠な両資源を同時に獲得できたことは大変ラッキーであった。

3. NO直接分解触媒の研究

3. 1 NO直接分解の特性

ディーゼル排ガスNO_xを対象として、まず取り組んだのはNO直接分解触媒の開発であった。上述の通り、NO直接分解は還元剤を使用しない理想的なNO_x除去技術である。本反応は通常の排ガス温度で熱力学的に十分進行する可能性があるが、N-Oの強い結合を切ることは困難であり、無触媒の反応は高い活性化エネルギーを必要とする。触媒を使えば活性化エネルギーを下げても容易に進行させることができると考えられるが、実際、NO分解触媒の研究は古くから行われており、白金族金属や遷移金属酸化物など多くの触媒が報告されていた¹⁾。反応速度論に関しても多くの研究がある。Amirnazmiらは²⁾、白金や酸化コバルト触媒上のNO分解に対して、

$$r = N \cdot k[\text{NO}] / \{1 + \alpha K[\text{O}_2]\}$$

のような反応速度式を導き出している。ここで、kは律速段階であるNOの活性点への吸着の速度定数、Kは酸素分子の解離吸着の平衡定数である。この式は、本反応の特性として酸素がNO分解を阻害することを示しており、実際、触媒の活性が低い主原因は、反応で生成する酸素や共存酸素により反応が大きく阻害されることにあると考えられる。このように、実用的に十分な活性を有する触媒は知られていなかったため、高活性なNO分解

触媒の開発を目指して、研究に着手した。

3. 2 反応装置の設計と構築

研究を始めるにあたって、信頼できるデータを取得する実験装置は極めて重要である。そこで、触媒活性を測定するため図3のような固定床常圧流通式反応装置を設計製作した。本装置の最大の特徴は、反応のキャリアガスにヘリウムを用い、空気の装置内への漏れ込みを最大限抑えることにより、NOが分解して生成するN₂（及びO₂）を確実にサンプリングしてガスクロマトグラフィーで定量分析できるようにしたことである。過去の研究においては、NO分解活性をNO_x分析計（通常化学発光式）で測定したNOの減少量で評価している例が多かったが、この場合はNOが反応しても確実にN₂とO₂に分解しているかどうか不明である。すなわち、触媒上へのNO吸着、あるいは、N₂が生成していてもNOと触媒物質との量論反応でもNOは減少するからである。本装置では、NO_x分析計も追加して、触媒活性の経時変化も確認することができるとともに、実用を考えて反応ガスにはO₂やSO₂などの共存ガスを添加でき、その影響も見られるようにした。

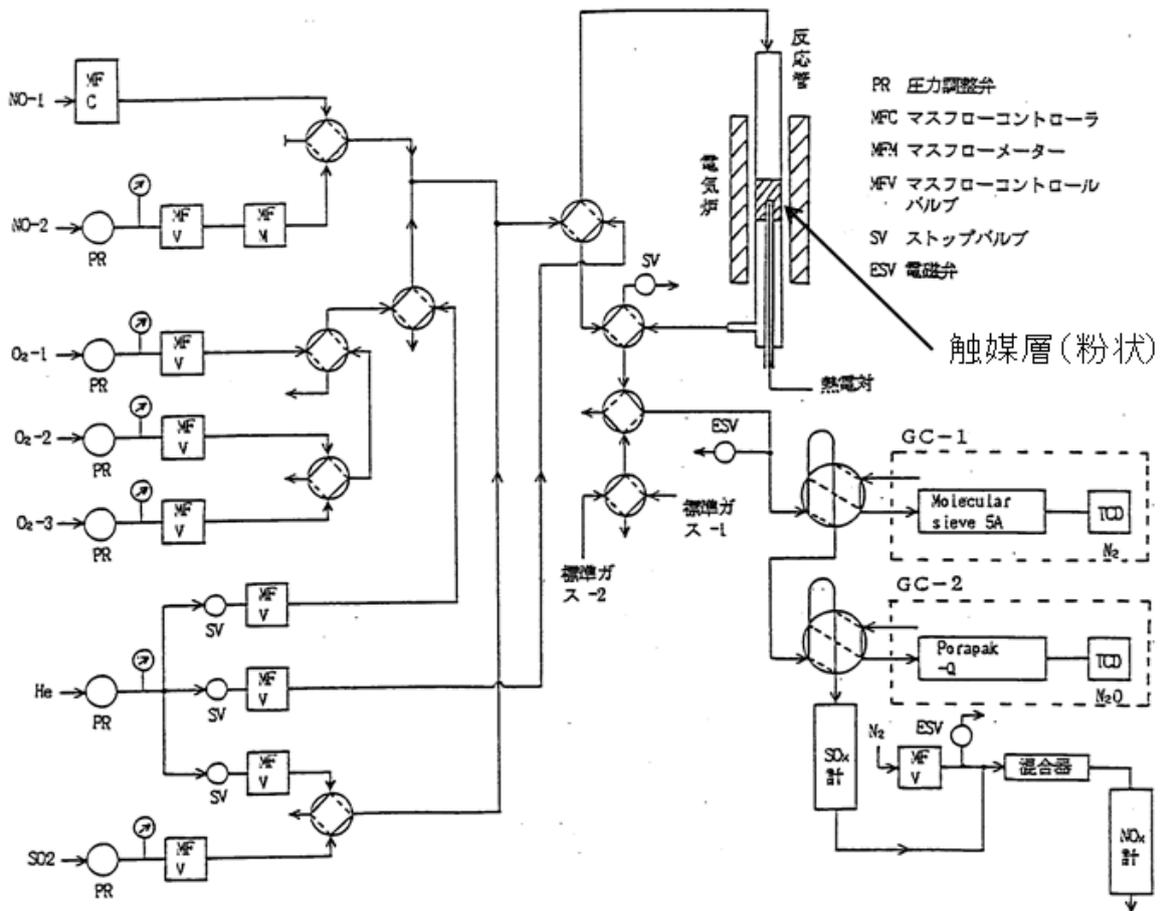


図3 NO分解触媒活性測定用固定床常圧流通式反応装置

3. 3 触媒の探索と改良

筆者らが研究を始めた頃、国内において、多くの研究者が NO 分解触媒に改めて興味を持ち、研究を始めていた。その中で特筆されるのは、岩本らが報告した Cu-ZSM-5 ゼオライト触媒である。本触媒は低温において既存の触媒にない極めて高い NO 分解活性を示し、一躍学会において注目されることとなった³⁾。また、反応温度は高いが、別系統の触媒として酸素欠損構造を持つペロブスカイト系複合酸化物の活性も報告された⁴⁾。筆者らは、これらの研究との重複を避けるため、金属酸化物触媒に注目することにした。すでに報告されている第 1 周期遷移金属酸化物の NO 分解及び関連反応に対する触媒活性を図 4 に示すが、酸化コバルト (Co₃O₄) が最大の活性を示すので、まず酸化コバルト触媒の改良研究に取り組んだ。

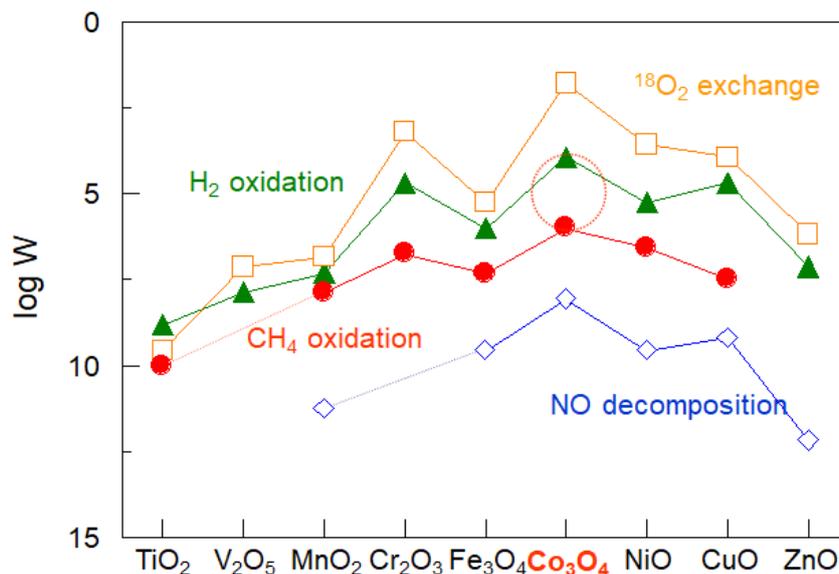


図4 第1周期遷移金属酸化物の触媒活性

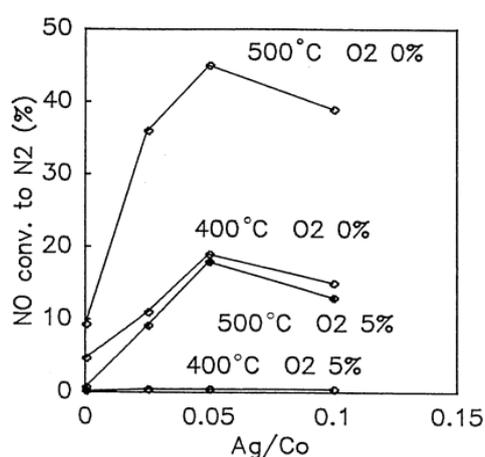
触媒の改良法として試みたのは、触媒調製法の改良と添加物効果の検討である。調製法に関しては、酸化コバルトは硝酸コバルト水溶液に炭酸ナトリウムを沈殿剤として加える沈殿法で調製すると表面積も高く活性も高い触媒が得られることがわかった。次に、添加物として第 2 成分金属を加えたコバルト複合酸化物を共沈法で調製し、NO 分解活性を調べた結果を表 2 に示す。第 2 成分金属を加えても概ね大きな活性変化は認められなかったが、唯一銀を添加した場合、低温で大きな活性上昇を認め、研究速報で報告することができた⁵⁾。Ag·Co₃O₄ 触媒における銀の添加量の影響を図 5 に示す。銀添加量とともに活性は増大したが、Ag/Co=0.1 以上では活性は低下した。本触媒の特性として、共存酸素による活性低下が小さいことが挙げられる。実際、5%O₂ の共存下で銀非添加酸化コバルト触媒はほぼ活性が消失したが、銀添加触媒はある程度の活性が維持できている。このように、ある程度の触媒改良は成功したが、その後さらに 2 年間触媒改良に取り組んだにも拘わらず、それ以上の良好な結果を得ることはできなかった。

表2 共沈法調製酸化コバルト系触媒のNO分解活性

Co-M(Co/M)	Catalyst XRD	O ₂ conc. (X)	NO conversion to N ₂ (%)				NO ads.(mmol/g)	
			400°C	500°C	600°C	700°C	Fresh	Used
Co*	Spinel (Co ₃ O ₄)	0	4.7	9.3	17	36	0.640	0.083
		5		0.7	2.6	12		
Co-Cr(2/1)	Spinel	0	0.07	0.1	2.3	3.1	0.384	0.114
		5				0.021		
Co-Mn(2/1)	Spinel	0	1.9	4.4	15	57	0.728	0.089
		5			1.6	14		
Co-Fe(2/1)	Spinel	0	2.3	6.8	28	62	0.614	
		5			6.9	34		
Co-Fe(1/2)	Spinel (CoFe ₂ O ₄)	0	0.4	2.8	15	38	0.477	0.130
		5			3.8	15		
Co-Ni(2/1)	Spinel	0	4.5	13	43	56	0.782	0.103
		5		1.1	11	33		
Co-Cu(2/1)	Spinel + CuO	0	7.7	15	35	44	0.617	0.065
		5		2.5	6.3	14		
Co-Zn(2/1)	Spinel	0	2.8	9.0	45	72	0.603	0.092
		5		0.4	11	39		
Co-Ag(20/1)	Spinel	0	19	45	38	47	0.666	0.077
		5		18	25	20		
Co-Ce(2/1)	Spinel + CeO ₂	0	6.6	17	66	87	0.716	0.280
		5		0.9	24	63		

Reaction conditions: NO conc. 2%, contact time 2 g s/cm³.

Catalysts were prepared by precipitation from mixed nitrate soln. with Na₂CO₃ soln. at r. t.



Effect of Ag amount on the activity of Ag-Co₃O₄ catalysts

Reaction conditions: NO conc. 1.98%, (O₂ conc. 5.1%), contact time 2 g s/cm³

図5 Ag-Co₃O₄触媒のNO分解活性

後日談になるが、筆者らは、2000年代に入って、酸化コバルト触媒の活性を改めて詳細に検討したところ、塩基性酸化物の共存が酸化コバルト触媒のNO分解活性に大きく寄与していることを見出した^{6,7)}。すなわち、高純度の酸化コバルトは活性を示さず、アルカリ金属やアルカリ土類金属が含まれているとNO分解活性が大きく向上する。図6に沈殿剤を種々変えて調製した酸化コバルト触媒の活性を示すが、尿素や炭酸アンモニウムなどのNaを含まない沈殿剤を使用して調製した酸化コバルトは活性を示さない。これは塩基性酸化物の存在がNO分解活性の発現に重要な役割を果たしていることを示しており、興味深い知見であるが、当初の研究ではその観点が抜け落ちていたことを指摘しておきたい。

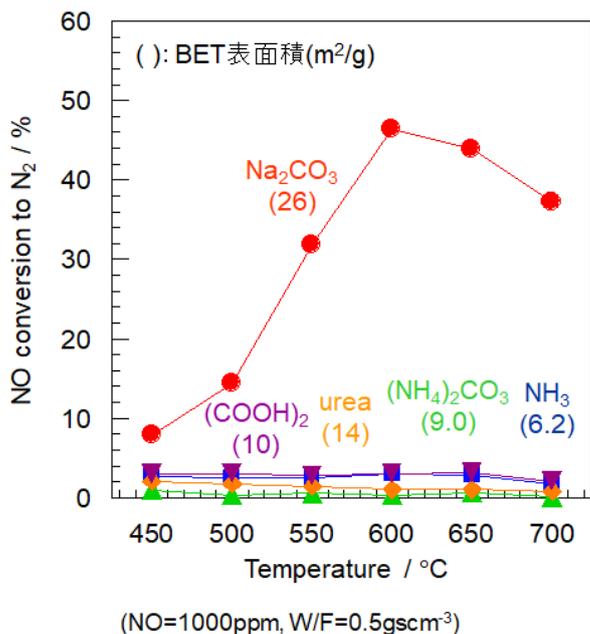


図6 種々の沈殿剤で調製したCo₃O₄触媒のNO分解活性

3. 4 NO分解触媒の活性比較と実用性能

上述のように、1990年前後に多くの新規NO分解触媒が報告されたが、これらの結果を受けて1990年1月25日に「窒素酸化物低減のための触媒技術」と題する小討論会が開催された⁸⁾。そのプログラムを図7に示す。NO吸着や分解触媒に関する多くの研究発表が行われたが、その中で筆者らの研究成果の内容を次に示す。

当時多数報告されたNO分解触媒の活性比較は興味あるところなので、同一の反応条件で種々の触媒の活性を調べた結果を図8に示す。触媒によって活性温度に違いが見られ、最も低温で高い活性を示すのがCu-ZSM-5ゼオライトで、続いてAg-Co₃O₄、Co₃O₄、Pt/Al₂O₃で、(LaSr)CoO₃ペロブスカイトは700°C以上の高温でのみ活性を示した。なお、低温で活性を示す前者2者は高温ではむしろ活性は低下した。注意すべき点は、このデータが高濃度のNOを用いて小さな空間速度で活性を測定した結果であり、実用条件と大きく異なっていることである。

プログラム

9:30 - 10:30		
1.	担持モリブデン触媒上のNO吸着種の挙動 1	
	(上智大理工)○瀬川幸一、石田健太郎、金斗晟	
2.	固定化コバルト触媒上でのNO-CO反応活性と触媒反応機構 3	
	(東大理)○高原慎太郎、朝倉清高、岩沢康裕	
3.	H ₂ Sを還元剤とするNO _x 、SO _x の分解反応 5	
	(北大理)江頭慎二、○山口力、田部浩三	
4.	ACF担持金属塩によるNOの還元無害化 7	
	(九大機能研)藤津博、孫彦妮、河野静夫、持田勲	
10:30 - 10:40	休憩	
10:40 - 11:40		
5.	天壤状金属錯体/TiO ₂ 上のNO分解反応 9	
	(九大機能研)藤津博、○神原利明、持田勲	
6.	大気中低濃度窒素酸化物の光触媒による酸化的除去 11	
	(公害資源研)○指宿堯嗣、忽那周三、中村圭吾、竹内浩士	
7.	高分子鉄(II)錯体によるNOの吸着除去 13	
	(東大工)○戸嶋直樹、浅沼浩之	
8.	Pt/Al ₂ O ₃ 触媒上のNO分解反応における表面化学修飾効果 15	
	(東大工)○京増あゆみ、奥原敏夫、御園生誠	
11:40 - 13:00	昼休み	
13:00 - 13:50		
	【特別講演】Cuゼオライト触媒によるNOの接触分解 17	
	(北大触媒研究センター)岩本正和	
13:50 - 14:50		
9.	ゼオライトのCuイオン交換挙動 23	
	(東大理)高橋俊也、難波征太郎、八嶋建明	
10.	NO分解用銅/ゼオライト触媒の検討 25	
	(日本石油中研)大石庸之、金鐘鏡、久保田泰宏、 加藤浩、曾根忠豪、井上章	
11.	ミクロ多孔性結晶触媒によるNOの接触分解 27	
	(京大工)○古城真一、藤岡幸治、岩本伸司、乾智行	
12.	層状粘土に担持したCuカチオンによるNOの分解 29	
	(早大理工)○松田剛、三浦誠、菊地英一	
14:50 - 15:10	休憩	
15:10 - 15:50		
13.	【依頼講演】種々の触媒系によるNO分解反応の特性 31	
	(化技研)○浜田秀昭、金田一嘉昭、佐々木基、伊藤建彦	
15:50 - 16:50		
14.	銅触媒上でのNOの接触還元及び接触分解 35	
	(北大工)○下川部雅英、正木信之、山口総一郎、竹沢暢恒	
15.	NO分解に対するペロブスカイト型酸化物の触媒活性 37	
	(長崎大工)○寺岡靖剛、福田尚、鹿川修一	
16.	Cuを含むペロブスカイト関連複合酸化物によるNO接触分解 39	
	(東大工)○安田弘之、御園生誠	
17.	酸素欠陥を有する複合酸化物を用いたNO除去 41	
	(九大総理工)○町田正人、安岡聖、江口浩一、荒井弘通	

図7 「窒素酸化物低減のための触媒技術」発表プログラム

NO_x吸着・吸収

NO直接分解／貴金属

NO直接分解／銅・ゼオライト

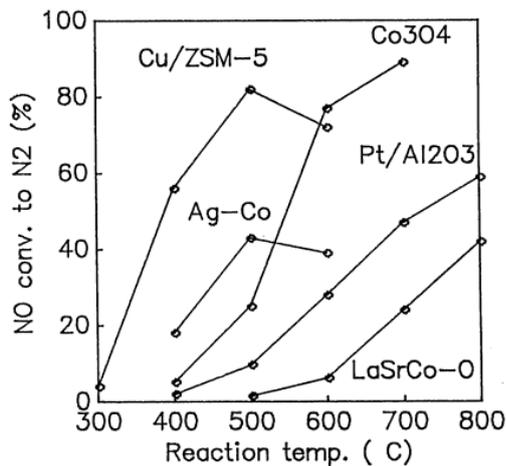
NO直接分解／金属酸化物ほか

NO直接分解／ペロブスカイト

排ガスに含まれる NO の濃度は 1000ppm 以下の低濃度で、かつディーゼル排ガス中には高濃度の酸素が共存しているため、触媒は実用的には高濃度酸素共存下で低濃度の NO を分解できる能力が必要である。しかし、それまで NO 分解の研究では、数%程度の高濃度の NO が使用されており、酸素による反応阻害がこれまでも指摘されている。そこで、共存酸素濃度を変化させて 1000ppm 濃度の NO の分解率を調べた。結果を図 9 に示す。

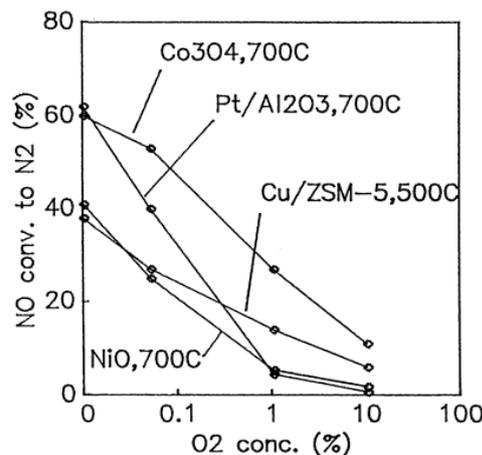
この図からわかるように、酸素が共存しない場合各触媒ともある程度の NO 分解活性を示すが、0.1%程度の酸素が共存しただけで活性は大きく低下し、ディーゼル排ガスの 10%酸素共存条件ではどの触媒も 10%以下の小さい NO 分解率しか得られず、酸素による反応阻害が本反応をディーゼル排ガスに適用するための大きな障害であることが明らかとなった。

以上のように、最も高活性の Cu-ZSM-5 を含め、どの触媒もディーゼル排ガスへ適用するには活性が不足していることが確認された。筆者らは、その後も数回にわたって NO 直接分解触媒の開発に取り組んだが、結果的に失敗に終わっている。現在においても NO 分解は夢の触媒反応とされており 9)、実用化のために新たなブレークスルーが望まれている。



Reaction conditions: NO= 2%, W/F= 2gscm⁻³

図8 種々のNO分解触媒の活性比較



1000ppm NO + 0~10%O₂
W/F= 1~3 g s cm⁻³

図9 低濃度NOの分解活性に対する共存酸素の影響

4. 炭化水素類による NO 選択還元触媒の研究

4. 1 新反応と新触媒の発見

従来、酸素存在下の NO 選択還元にはアンモニアのみが有効な還元剤であり、炭化水素や水素、一酸化炭素といった還元剤は酸素共存下では酸素と反応してしまって NO を還元できないという常識が一般的であった。しかし、先述の 1990 年開催の小討論会「窒素酸化物低減のための触媒技術」において、岩本らは、Cu-ZSM-5 ゼオライトを触媒とすると炭化水素を還元剤とする NO 選択還元 (HC-SCR) が起こることを世界で始めて報告した¹⁰⁾。予稿集での岩本らの発表データを図 10 に示す。反応は還元剤の炭化水素の濃度に対して大過剰の 1%酸素共存下で行われており炭化水素が存在しないと NO が還元されないことから、炭化水素を還元剤とする NO の N₂ への選択還元が起きていることが明らかである。また、還元剤としては、エチレン、プロピレン、プロパンが有効で、水素、一酸化炭素は無効であることもわかる。なお、同時期に、HC-SCR が Cu-ZSM-5 で起こることを示唆する研究発表¹¹⁾や特許が Volkswagen とトヨタから出された。

本発表は従来の常識を外れるものであることから一躍脚光を浴びることとなった。しかしながら、当時、Cu-ZSM-5 は直接分解にも高活性な触媒として知られていたため、直接分解反応との区別が明確でなく、HC-SCR には Cu-ZSM-5 のみが特異的に触媒活性を示すものと考えられた。筆者らは、当時 NO 直接分解触媒の改良研究が行き詰っていたため、新たな展開を求めこの発表データの追試を検討することにした。ZSM-5 は触媒材料として有用なゼオライト種で、オートクレーブを使用した水熱合成で製造する必要があるため、新たにオートクレーブを購入して数十グラムを合成し、銅をイオン交換して Cu-ZSM-5 を得た。触媒活性を測定する反応装置は、先に述べた NO 直接分解に使用した装置に炭化水素導入ラインを付加して改造したものを使用した。その結果、確かに NO の還元で生成す

る N_2 を認め、炭化水素を還元剤とした NO 選択還元が酸素共存下 $Cu-ZSM-5$ 触媒で起こることを確認することができた。

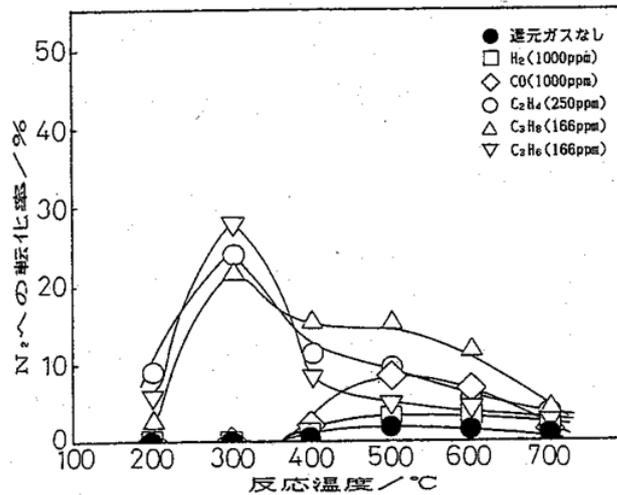


図4. $NO+O_2$ +還元ガス系での N_2 への転化率
(Cat=152%Cu-ZSM5、 $P_{NO}=1000ppm$ 、 $P_{O_2}=1.0\%$ 、 $W/F=0.3 g \cdot s \cdot cm^{-3}$)

図10 $Cu-ZSM-5$ 触媒を用いた炭化水素類による NO 選択還元

次に、研究を展開するため、本反応が銅以外のイオン交換 $ZSM-5$ でも起こるかどうかを調べることにした。まず Ag が Cu と同族であることから、 $Ag-ZSM-5$ の活性を調べたところ、当初の予想に反してこの触媒でも $HC-SCR$ が起こることがわかった。すなわち、 $HC-SCR$ は $Cu-ZSM-5$ に特異的ではないということがわかった。そこで、さらに、多くのイオン交換ゼオライトを調製して触媒活性を調べたところ、まったく予想外にも、銅や銀などの金属成分を含まないプロトン型の $H-ZSM-5$ が本反応に高い性能を有することを発見した¹²⁾。 $H-ZSM-5$ を含めて種々のプロトン型ゼオライトの $HC-SCR$ 活性を調べた結果を表3に示すが、 $H-ZSM-5$ 以外に $H-mordenite$ や $H-Y$ も活性を示すこと、 $H-ZSM-5$ ではケイバン (SiO_2/Al_2O_3) 比が低く Al 成分が多いほど活性が向上することが明らかである。図11に $H-ZSM-5$ 上の $HC-SCR$ における反応温度の影響を示した。 $H-ZSM-5$ は高濃度酸素共存下で極めて高い NO 還元選択活性を示すが、 NO 還元率は高温では低下し NO 還元が進む温度領域 (温度ウィンドウ) が存在することもわかった。

以上の実験結果は、 $HC-SCR$ が $Cu-ZSM-5$ 触媒で特異的に起こるものではないことを示している。また、 NO 直接分解には $H-ZSM-5$ は完全に不活性であることから、 $HC-SCR$ 反応が NO 直接分解とは全く異なる反応機構で進んでいることをも示唆している。

表3 種々のプロトン型ゼオライトの炭化水素によるNO選択還元活性

Catalyst	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	NO conv. to N ₂ /%			
		300°C	400°C	500°C	600°C
Silicalite	214	14	22	19	12
H/ZSM-5	167	13	27	22	15
H/ZSM-5	64	49	56	38	25
H/ZSM-5	34	50*	24*	9.8*	5.8*
H/ZSM-5	34	60	62	43	31
H/Mordenite	20	58	65	48	32
H/Mordenite	9.8	38	55	44	29
H/Y	127	2.3	9.6	14	7.2
H/Y	50	9.0	19	26	22
H/Y	20		15	21	27
H/Y	9.2		11	18	25
H/Y	4.6	4.4	19	20	

Reaction conditions: NO=1079ppm, C₃H₈(*C₃H₆)=323ppm, O₂=9.92%, W/F=1.03 g·s/cm³

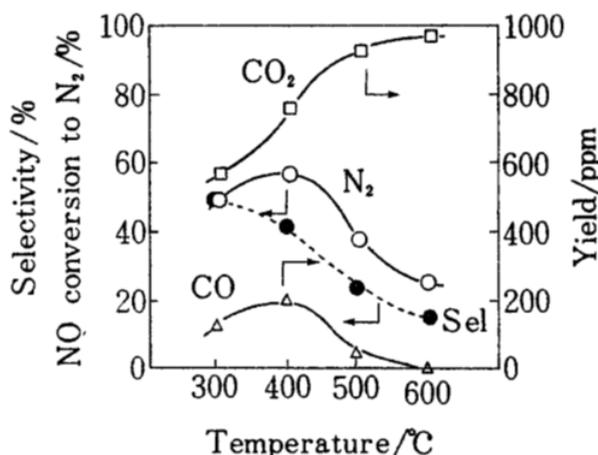


図11 H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=64)によるNO選択還元

このような結果自体極めて予想外であるが、筆者らは、続いて、H-ZSM-5の活性が低ケイバン比のZSM-5の方が高いことからその要因が固体酸性にあると推察し、ゼオライトでなくても本反応が進むのではないかと考え、ゼオライト以外の広範囲の金属酸化物のHC-SCR活性を調べることにし、スクリーニングを行った。その結果を表4に示す。Mn、Coのような遷移金属酸化物では炭化水素の酸化のみが進んでNO還元が起こらない非選択還元の特徴を示すが、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、Nb₂O₅のような一般的に固体酸塩基性を示すとされる金属酸化物や硫酸塩、リン酸塩等がHC-SCR活性を示すことを見出した^{13), 14)}。この結果、HC-SCRは特殊な触媒上でのみ起こるのではなく、多くの触媒で極めて一般的に起こる反応であることが明らかとなった¹⁵⁾。筆者らが、このような常識外れのデータを確信できた大きな理由は、先に述べた通り、NOの還元でできるN₂の定常的な生成を確実に分析でき、結果に自信を持てたからである。

筆者らは、以上のような研究結果を画期的なものと考え、まず特許出願を行い、次に朝日新聞に記事として掲載するとともに（東大御園生教授のコメント付）、1990年秋に広島大学で開催された第66回触媒討論会でプロトン型ゼオライトとアルミナ触媒に関する2件の発表を行った。さらに、海外の著名な雑誌に論文としても投稿した。一方で、このような成果の公表は、他の研究者の大きな関心を呼び、新たな触媒開発の競争を生むことになる。そこで、公表と同時に、PEC新シーズ研究の共同研究相手であるコスモ石油中央研究所を訪れ、触媒探索に全面的な協力を要請し、共同して触媒のスクリーニングに取り組むことになった。その際、ゼオライト系ではなくより新規性の高い金属酸化物を中心に新たな触媒探索を行うことにした。

表4 金属酸化物の炭化水素によるNO選択還元触媒活性

Catalyst	Prepn. method	Surface area (m ² g ⁻¹)	NO conv. to N ₂ /%			
			300°C	400°C	500°C	600°C
Cr ₂ O ₃	precipn.	63	<0.5	<0.5	<0.4	
Co ₃ O ₄	precipn.	47	<0.8	<1.3		← 高い完全酸化活性 HC酸化のみ起こる
Fe ₂ O ₃	precipn.	12	<0.9	0	<0.5	
CuO	precipn.	3.2	<0.9	<0.9		

V ₂ O ₅	decompn.	4.1		0	0	<0.2
MoO ₃	decompn.	1.9		0	0.2	
Bi ₂ O ₃	precipn.	0.8			0.2	0.4

Al ₂ O ₃	触媒化成	209	<0.5	13	32	17
Al ₂ O ₃	東洋合成	316	1.7	30	68	49
TiO ₂	precipn.	45	<0.8	4.8	9.1	
ZrO ₂	decompn.	114		23	20	9.1
Nb ₂ O ₅		39		2.2	10	1.2

SiO ₂	富士Dav.	343	<0.4	<0.6	<1.1	<1.0

AlPO ₄	precipn.			4.0	8.2	5.7
SO ₄ /TiO ₂				47	28	

Reaction conditions: NO=約1000ppm,
C₃H₈=約300ppm, O₂=約10%, W/F=1.03 g·s·cm⁻³

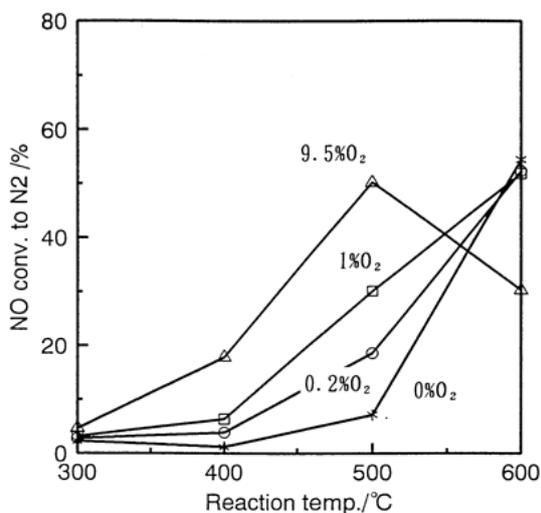
その後の数年間の研究で、筆者らのグループのみならず多くのグループの研究により、HC-SCRに活性な多数の触媒が見出された。これらは、金属酸化物系、多孔材料系、貴金属系の三つのグループに大きく分けられる（表5）。貴金属系触媒は最も低温で活性であり、ゼオライト等多孔質材料系触媒は中温度域ではあるが比較的広い温度範囲で活性を示し、金属酸化物系触媒は活性温度が高いという特徴がある。

表5 炭化水素によるNO選択還元触媒の分類

- 金属酸化物系
 - 単独酸化物(Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, 希土類酸化物等)
 - 修飾酸化物(SO₄-ZrO₂, SO₄-TiO₂)
 - 複合酸化物(Al₂O₃-TiO₂, SiO₂-ZnO, TiO₂-ZrO₂, Ga₂O₃-Al₂O₃)
 - 担持酸化物(Co(Fe, Sn, In, Ga, Ag)/Al₂O₃, In/TiO₂, Co/SiO₂等)
 - 担持複合酸化物(Ag(In)/TiO₂-ZrO₂, In(Sn)/Ga₂O₃-Al₂O₃等)
- 多孔材料系
 - ゼオライト(Cu-ZSM-5, H-ZSM-5等)
 - リン酸アルミニウム系ゼオライト(SAPO, MAPO等)
 - 層状粘土鉱物(サポナイト等)
- 貴金属系
 - 担持貴金属(Pt(Pd)/Al₂O₃, Pt/SiO₂等)
 - 貴金属添加系(Pd-In/TiO₂-ZrO₂, Rh-Ag/Al₂O₃等)

4. 2 アルミナ触媒の性能

単独酸化物触媒の中ではアルミナが最も高い触媒性能を示すことがわかったので、まず、その触媒特性を調べた。図12には、プロパンを還元剤とし、共存酸素濃度を種々変えてアルミナ触媒のNO還元活性を測定した結果を示す。興味深い点は、酸素が存在しないとNO還元は500℃以上の高温でしか起こらないが、酸素濃度が高くなるにつれて500℃以下でのNO還元率が向上していることである。これは、共存酸素がNO還元を阻害するどころか、逆に促進することを示している。また、酸素10%では最大NO還元率が500℃で得られ、それ以上の高温では還元率は低下する、すなわちNO還元が進む温度領域（温度ウィンドウ）が存在する。これは、温度が高過ぎると還元剤の酸化が優先するためであるが、この特性はHC-SCR反応一般に認められている。図13は、種々の還元剤の性能を比較したものであるが、COはまったく還元能がなく、メタン、プロパン、プロピレン、エタノール、メタノールの順に低温でNO還元率が向上する。還元剤種としては、一般的に、メタン<飽和炭化水素<不飽和炭化水素<含酸素炭化水素の順に低温での還元効率が高くなり、メタノールが最も低温で高い性能を示す¹⁶⁾。さらに、別の特徴として、NO₂がNOよりもはるかに還元されやすいことが明らかとなった¹⁷⁾。図14は、アルミナ上のNOとNO₂の還元率の変化を共存酸素濃度を変えて測定した結果であるが、NOよりもNO₂の方がはるかに還元率が高い。特に酸素非存在下ではNOはまったく還元されないが、NO₂は効率よくN₂に還元される。

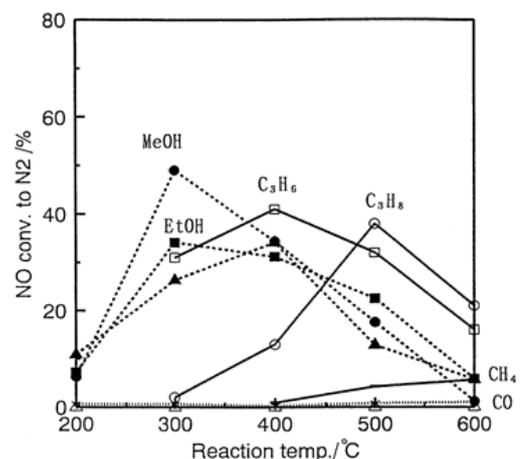


Effect of oxygen concentration on NO reduction by propane over alumina.

Reaction conditions: NO= 1000 ppm, C₃H₈= 650 ppm, W/F= 1 gscm⁻³.

* 0%O₂, ○ 0.2%O₂, □ 1%O₂, △ 9.5%O₂.

図12 アルミナ触媒によるNO選択還元における共存酸素濃度の影響



Selective NO reduction by various reducing agents over alumina.

Reaction conditions: NO= 1000 ppm, O₂= 10%, W/F= 1 gscm⁻³.

* CO(3480 ppm), △ H₂(2950 ppm), - CH₄(830 ppm), ○ C₃H₈(320 ppm), □ C₃H₆(360 ppm), ● MeOH(990 ppm), ■ EtOH(490 ppm), ▲ 2-PrOH(330 ppm).

図13 アルミナ触媒によるNO選択還元における種々の還元剤の性能

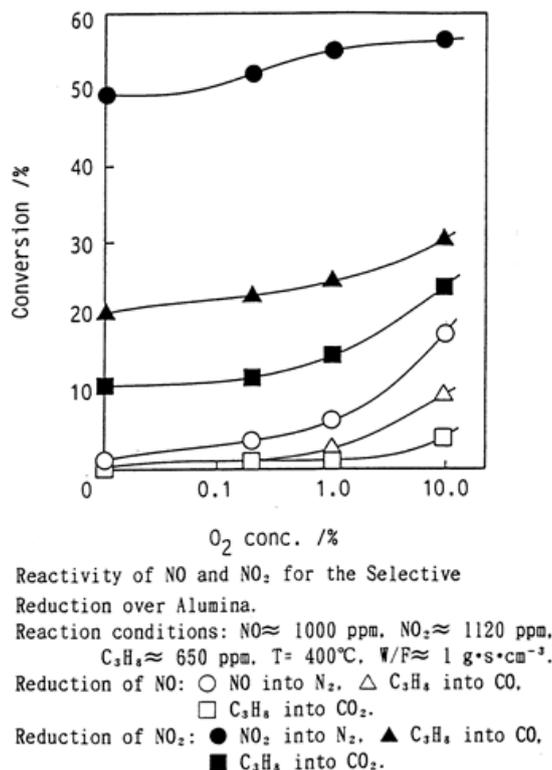


図14 NOとNO₂の反応性の比較

4. 3 反応機構

HC-SCR については、岩本らや筆者らのグループの研究がきっかけとなり、1990 年代に基礎研究から触媒開発まで世界中で盛んに研究が行われた。表 6 に、炭化水素による選択還元 (HC-SCR)、アンモニアによる選択還元 (NH₃-SCR)、NO 直接分解の三つの NO_x 除去触媒反応の特性を比較し示した。この表から、HC-SCR は NO 直接分解よりも NH₃-SCR に類似した特性を有していること、従って、反応機構的にも類似していることが示唆される。

表6 三つのNO除去触媒反応の特性比較

	HC-SCR	NH ₃ -SCR	Decomposition
Effect of O ₂	promote	promote	inhibit
Reactivity of NO ₂	high	high	low
Catalytic activity			
Cu-ZSM-5	highly active	highly active	highly active
Co-ZSM-5	highly active		not so active
H-ZSM-5	active	active	not active
Al ₂ O ₃	active	active	not active
Co ₃ O ₄	not active		active
LaCoO ₃	not active		active
Pt/Al ₂ O ₃	active	active	active

現時点では、HC-SCR は、**図 15** に示したように、次の(1)~(4)のような経路の反応機構で進んでいると一般的に考えられている。

- (1) NO の NO₂ への酸化 and/or 炭化水素の部分酸化
- (2) 含窒素有機化合物中間体 (NCO 等) の形成
- (3) 含窒素有機化合物中間体からの NH_x 種の生成
- (4) NH_x 種と NO_x 種の反応による N₂ 生成

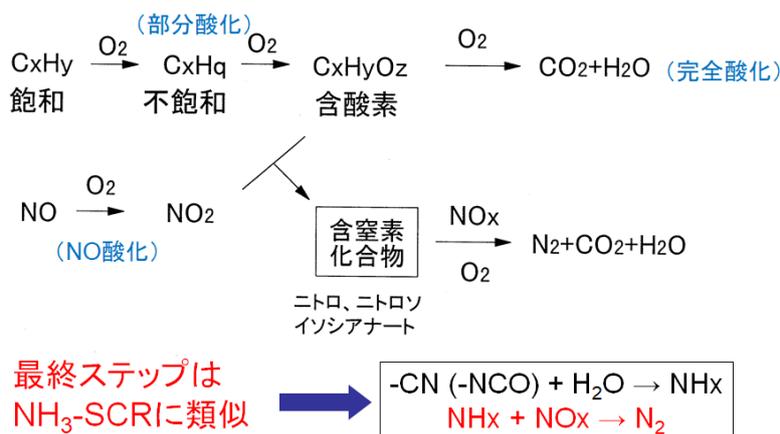


図15 HC-SCRの一般的反応機構

反応機構解明の一例として、**図 16** に Ga₂O₃-Al₂O₃ 触媒による NO 選択還元 (プロピレン還元剤) において、反応中の触媒表面上の吸着種を赤外分光法で解析した例を示す¹⁸⁾。この例では、触媒上にまず NO+O₂ の混合ガスを流すと表面に nitrate 種が生成するが、その後プロピレンを流すと、NCO、CN、NH、acetate、formate 等の多くの吸着種の生成が見られる。また、プロピレンの流通後の時間経過でそれぞれの吸着種が特異的に増減することから、**図 17** に示したような反応経路を推定した。

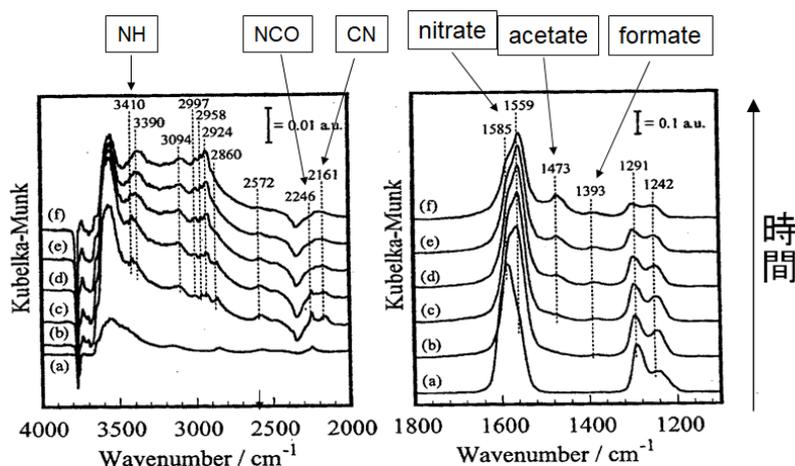


Figure 11. Diffuse reflectance FT-IR spectra of adsorbed species on Ga₂O₃-Al₂O₃(S) at 350°C. The spectra were taken after flowing 1000 ppm NO + 10% O₂ for 90 min, followed by Ar purge for 10 min and switching to flowing 1000 ppm C₃H₆ for (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 30, (e) 60 and (f) 120 min.

図16 赤外分光法で解析したGa₂O₃-Al₂O₃触媒上の吸着種の挙動

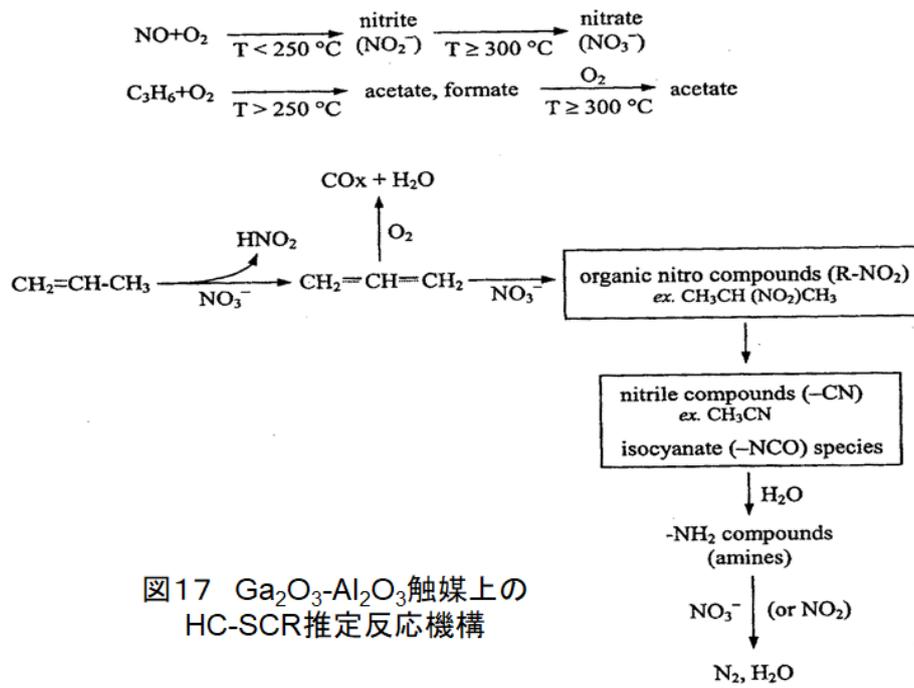


図17 Ga₂O₃-Al₂O₃触媒上の HC-SCR推定反応機構

このように、HC-SCRは多くの並行/逐次反応ステップを経て進むので、下記のような複数の触媒活性支配因子が存在する。

- (1) 酸素の活性化（金属種）：HCの部分酸化、NOのNO₂への酸化
- (2) NO_xの吸着・濃縮
- (3) 固体酸性：炭化水素の活性化、中間体の加水分解

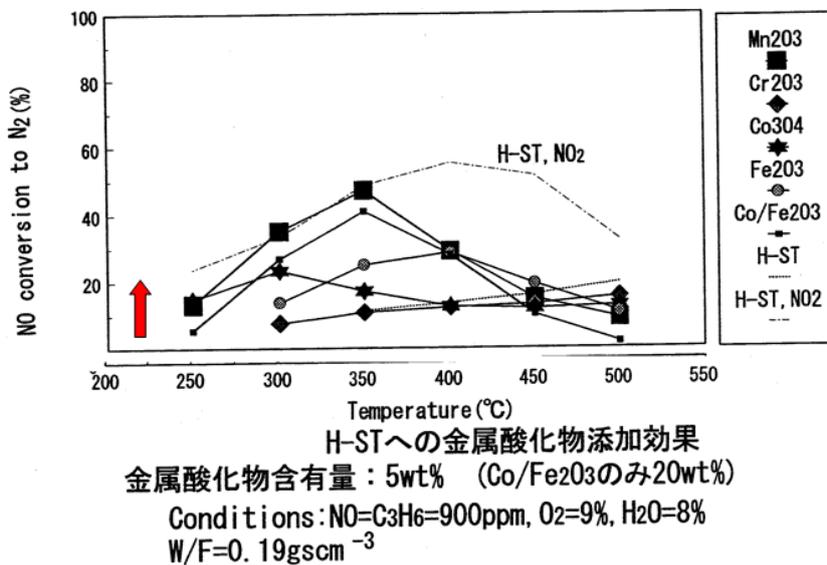


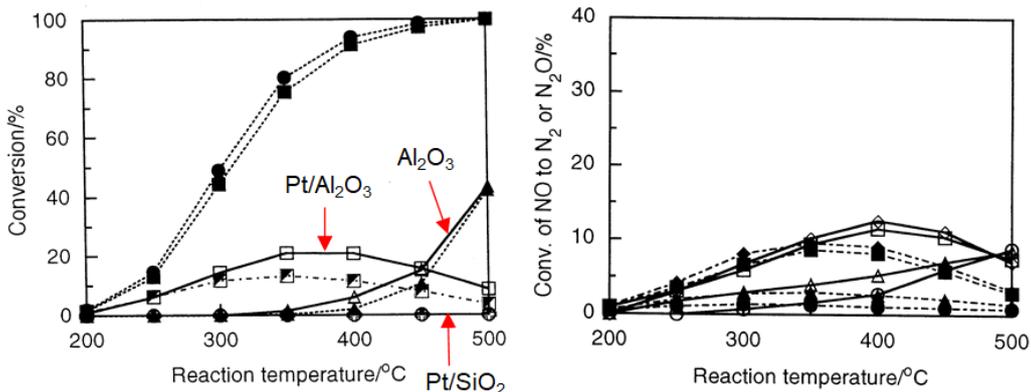
図18 H-サポナイト触媒への遷移金属酸化物の物理混合効果

従って、HC-SCRには複数の触媒活性種が協奏的に働く例が多く見られる¹⁹⁾。単純な触媒の共同効果としては、固定床反応器の入口側に高温活性触媒、出口側に低温活性触媒を配置すると、温度ウィンドウが両触媒の足し合わせになることが挙げられる。一方、真の触媒種の協奏効果としては、①NO酸化触媒との複合、②金属種と固体酸との複合、が

ある。

筆者らの研究では、①の典型的な例として、後述の遷移金属担持アルミナの他に、層状粘土化合物の H-サポナイト (H-ST) 触媒と Mn や Fe-Co 複合酸化物との物理混合触媒²⁰⁾がある。図 18 にプロピレン還元剤による NO 選択還元におけるその効果を示す。H-ST 単独では NO 選択還元活性が極めて低いが、これに Mn₂O₃ や CoO-Fe₂O₃ などの遷移金属酸化物を物理混合すると低温活性が大きく向上する。H-ST 触媒単独でも NO ではなく NO₂ を還元対象とした場合大きな還元率が得られるので、物理混合触媒では、遷移金属酸化物は反応速度の遅い NO の酸化ステップを促進することにより全体の NO 還元活性を向上させていると結論した。本研究は、石油学会論文賞を受賞している。

②の協奏効果も多くの研究報告があるが、筆者らの研究例として、白金担持触媒による HC-SCR が挙げられる²¹⁾。興味あることに、プロピレンを還元剤とした NO 選択還元には、シリカ担持白金 (Pt/SiO₂)、アルミナ担持白金 (Pt/Al₂O₃) とともに活性を示すが、プロパン還元剤の場合は Pt/Al₂O₃ のみ活性で、Pt/SiO₂ ではプロパンの酸化しか起こらず、また、アルミナ単独では高温でのみ NO が還元される (図 19 左)。筆者らは、この活性挙動の要因を詳しく調べ、担持されている Pt と担体のアルミナ (Al₂O₃) との協奏効果であると考え、Pt/SiO₂ とアルミナの物理混合触媒の活性を調べたところ、図 19 右に示すように、混合する両触媒の粒子が細かく (mesh 値が大きく) て両者の接触度が高いほど、Pt/Al₂O₃ に類似の NO 還元活性が発現することがわかった。また、この物理混合触媒を再度分離したところ、元の Pt/SiO₂ とアルミナの活性を再現したので、物理混合によって触媒自体が変化してはいないことが確認できた。これは、プロパンによる NO 選択還元は Pt とアルミナの協奏効果によって発現することを示している。具体的には、Pt はプロパンの酸化ステップに、アルミナはその後の NO 還元ステップに寄与していると推定した。



反応条件: NO= 1000ppm, C₃H₈= 1000ppm, O₂= 10%

(1) 左図: Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂, Al₂O₃の触媒活性

(丸: Pt/SiO₂, 四角: Pt/Al₂O₃, 三角: Al₂O₃)

(白抜: NO→N₂転化率, 半塗: NO→N₂O転化率, 塗りつぶし: C₃H₈転化率)

(2) 右図: Pt/SiO₂とAl₂O₃の物理混合触媒の活性

(○● 20-32mesh, △▲ 42-60mesh, □■ 80-100mesh, ◇◆ >100mesh)

(白抜: NO→N₂転化率, 塗りつぶし: NO→N₂O転化率)

図19 プロパンによるNO選択還元における金属種と固体酸との物理混合効果

HC-SCRは多段ステップの反応であるため、他にも興味ある挙動が見られる。図20は、 $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒上のプロピレンによる NO 選択還元における水蒸気の添加効果を示したものであるが、本反応では、水蒸気を反応系に添加すると NO 還元率が徐々に向上し、水蒸気を除くと徐々に低下する²²⁾。水蒸気効果の大きな要因としては、触媒活性低下の原因となる表面炭素種の除去のほかに、水蒸気が副反応である炭化水素（プロピレン）の酸化を抑制することも理由と結論した。

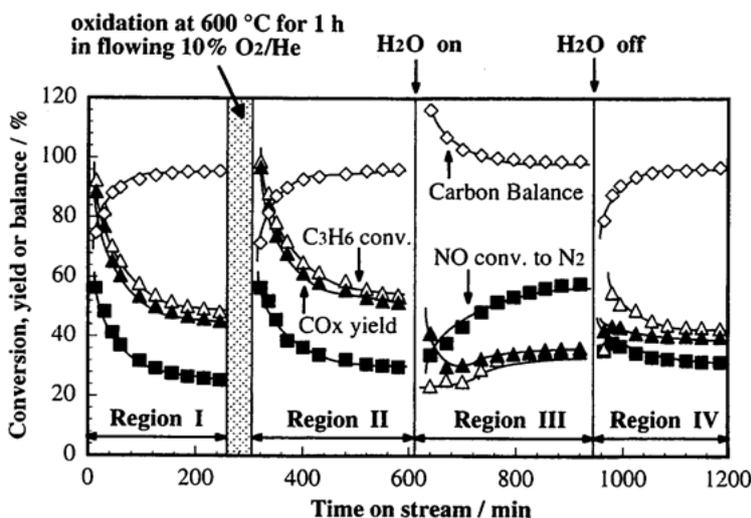


Fig. 7. Effect of H_2O on the catalytic activity of $\text{SnO}_2(5)\text{-Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by sol-gel method for NO reduction by propene at 350°C . The reaction conditions are the same as for Fig. 1. (■) NO conversion to N_2 , (Δ) C_3H_6 conversion, (\blacktriangle) CO_x yield, (\diamond) carbon balance.

図20 $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒によるNO選択還元における水蒸気の促進効果

4. 4 触媒の改良

筆者らは世界で最初にアルミナ等の酸化物系触媒の HC-SCR 活性を見出したので、主としてアルミナ系触媒の改良研究を実施した。まず、表7に示す通り、アルミナ触媒にコバルト等の金属を担持すると、低温での触媒活性が大きく向上することを1991年に見出した。この金属担持効果の要因については、先に述べた通り、アルミナ触媒上の NO 選択還元反応では第1段階の遅い NO の NO_2 への酸化を担持された金属が促進することであると結論している²³⁾。一部の金属担持アルミナ、例えばコバルト担持アルミナ触媒 ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) の場合、触媒活性は調製原料や最終焼成温度に大きく依存する。すなわち、本触媒の活性はコバルトがアルミナ上に高分散して CoAl_2O_4 類似の化学種になっている場合に高い HC-SCR 活性が発現するが、コバルトが低分散で比較的大きな Co_3O_4 粒子になっていると、炭化水素の完全酸化のみが促進されて NO は還元されない^{24), 25)}。なお、筆者らのグループ以外の多くの研究も含め、アルミナ系触媒では、Sn、In、Ga、Ag 担持アルミナが高い HC-SCR 活性を示すことがその後報告された。この中では、 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒が高い活性を示

し、その後アルミナ系触媒では実用化を含め大きく注目されることとなったが、筆者らの初期の触媒スクリーニングから抜けていたことは後から考えると大変残念なことであった。

表7 金属担持アルミナのNO選択還元活性

Catalyst ^a	Color	Conversion of NO to N ₂ (%)		Conversion of C ₃ H ₈ to CO ₂ (%)	
		300°C	400°C	500°C	600°C
Al ₂ O ₃		2.2 (1.3)	13 (13)	38 (77)	21 (100)
Co(N)/Al ₂ O ₃ (500)	Black	0 (98)	0 (99)	0 (100)	
Co(A)/Al ₂ O ₃ (600)	Blue	4.2 (2.9)	49 (88)	29 (99)	12 (99)
Cu(N)/Al ₂ O ₃ (500)	Green	14 (32)	23 (98)	11 (98)	
Cu(A)/Al ₂ O ₃ (600)	Green	7.7 (17)	24 (89)	11 (99)	3.7 (98)
Fe(N)/Al ₂ O ₃ (500)	Brown	21 (23)	27 (97)	11 (98)	
Fe(N)/Al ₂ O ₃ (600)	Orange	19 (15)	35 (80)	17 (97)	9.3 (97)
Ni(A)/Al ₂ O ₃ (600)	Green	4.5 (1.6)	31 (29)	40 (99)	19 (99)
Mn(A)/Al ₂ O ₃ (600)	Brown	13 (56)	13 (100)	7.4 (100)	3.8 (100)
Pt(Cl)/Al ₂ O ₃ (300)		9.0 (23)	28 (98)	12 (99)	
Pd(N)/Al ₂ O ₃ (300)		12 (94)	5.6 (100)	5.4 (100)	
Rh(N)/Al ₂ O ₃ (300)		13 (49)	8.9 (99)	8.5 (100)	

^aMetal loading = 2% (Co, Cu, Fe, Ni, Mn), 0.5% (Pt, Pd, Rh).

Reaction conditions: NO = 1000 ppm, C₃H₈ = 329 ppm, O₂ = 10%, W/F = 1 g s cm⁻³

アルミナ系触媒の活性は調製手法の影響も大きく、ゾルゲル法が効果的であることを見出した。Ga 担持アルミナをゾルゲル法で調製したところ、含浸法調製よりも高活性を示すのみならず、共存 SO_x の影響を受けない優れた特性を有する²⁶⁾。本触媒では、[Ga_xAl_(1-x)]₂O₃ で表される複合酸化物の形成が認められている。また、In や Sn 等の適切な担持によって活性が向上するとともに、先述のようにこれらの触媒が水蒸気の活性向上効果などの優れた特性を有することも見出している^{27, 28)}。

4. 5 研究の広がり と 国際共同研究

1990 年に見いだされた HC-SCR に関する研究成果は大変インパクトがあったため、1990 年代に本触媒反応を含む NO_x 除去触媒のみならず環境触媒全体が国内外の大きな関心の的となり、環境触媒研究が我が国だけでなく世界的に活発化することとなった。具体的に行われた研究会議や共同研究の一覧を表 8 に示す。

日本国内では、触媒学会を中心に筆者も幹事メンバーとして参加した「環境触媒フォーラム」が組織され、5 年間で 17 回の講演会が開催されたほか、その国際版である「International Forum on Environmental Catalysis (IFEC)」が 4 回 (1993 年~1999 年) にわたって東京で企画開催された。「環境触媒フォーラム」は、その後触媒学会の環境触媒研究会に発展している。

また、当時の工業技術院傘下の国立研究所である物質工学工業技術研究所 (化学技術研究所)、資源環境技術総合研究所、大阪工業技術研究所の環境触媒関係研究者が中心になっ

て、「Japan-EU Joint Workshop on the Frontiers of Catalytic Science & Technology for Alternative Energy and Global Environmental Protection (略称 JECAT)」を組織した。この第1回ワークショップは、1991年東京で開催されたが、国内の主要な大学や研究所のみならず欧州から多くの研究者を招き、同時通訳を入れた本格的な研究会議であった。これは環境触媒に関する国際会議の記念すべき先駆けと評価されている。なお、JECATはその後、1994年にフランス Lyon、1998年につくばの計3回開催された。

これらの動きを受けて、世界中の環境触媒研究者が一堂に会して成果を発表する「International Conference on Environmental Catalysis (ICEC)」の第1回が1995年にイタリア Pisa で開かれた。本会議は第2回が1998年に Miami Beach、第3回が2001年に東京で開催され、その後今日に至るまで定期的に世界各地で開催されている。

具体的な国際共同研究も進んだことが特筆される。NEDOの国際共同研究のスキームを使った国際共同研究プロジェクト「環境調和型燃焼技術」が1993-1998年に実施され、3回のワークショップ（1994年 London、1995年京都、1997年イギリス Reading）が開催されたほか、個別の研究機関の間での研究交流も活発に行われた。

また、上記 JECAT の活動を受けて、産総研（物質研、資環研）とフランス CNRS との間での実際の国際共同研究が、1998年に PICS(Programme International de Cooperation Scientifique) というスキームで開始された。PICS は、テーマとして排ガス浄化、燃料のクリーン化、水質浄化等の三つを取り上げ、4年間実施された。この共同研究は、その後、テーマを改定して ECSAW (Environmental Catalysis for Sustaining Clean Air and Water)、ECSAW-II というプログラムで2014年までの長期間継続・発展したが、定期的な研究会議のほかに論文発表、研究者の派遣・交流も活発に行われた。

表8 環境触媒に関する研究会議及び研究プロジェクト

- 環境触媒フォーラム
 - 第1回1990～第17回(1995) → 触媒学会環境触媒研究会
- International Forum on Environmental Catalysis (IFEC)
 - 東京(1993, 1995, 1997, 1999)
- Japan-EU Joint Workshop on the Frontiers of Catalytic Science & Technology for Alternative Energy and Global Environmental Protection(JECAT)
 - 1991 東京, 1994 Lyon, 1998 つくば
- International Conference on Environmental Catalysis (ICEC)
 - 1995 Pisa, 1998 Miami, 2001 東京, 2005 Heidelberg, 2008 Belfast, ----
- NEDO国際共同研究「環境調和型燃焼技術」(1993-1998)
 - Workshop(1994 London, 1995 京都, 1997 Reading)
- 日仏国際共同研究(AIST-CNRS、1998-2014)
 - PICS(1998-2001)
 - ECSAW(Environmental Catalysis for Sustaining Clean Air and Water, 2007-2010)
 - ECSAW-II(2011-2015)

図 2 1 ～ 2 3 に、各種共同研究会議等で欧州を訪問した時の集合写真を掲載する。



図21 NEDO国際共同研究「環境調和型燃焼技術」ワークショップ(1994London、Reading大訪問時)
(1番右が筆者、右から5番目北大岩本教授、6番目Reading大Burch教授、左から3番目東大御園生教授)



図22 NEDO国際共同研究「環境調和型燃焼技術」 欧州訪問(1998、スペインValencia)
(左から3番目が筆者、4番目北大岩本教授、5番目Valencia大Corma教授、右から3番目早大菊地教授、
4番目東大御園生教授、6番目京大乾教授)



図23 日仏国際共同研究(PICS)会議(2001、フランスLyon)
(右から2番目AIST 葭村氏、3番目仏触媒研Dr.Geantet、4番目筆者、5番目AIST羽田氏、
6番目Caen大Prof.Daturi、左から1番目AIST松林氏、3番目仏触媒研Dr.Breysse)

4. 6 実用化研究

筆者らのグループは世界に先駆け、安価なアルミナ系触媒の HC-SCR 活性を見出したので、その実用化についても検討を進めた。アルミナ系触媒では、性能的にはアルミナ単独よりも適切な金属を担持したものがより活性が高いが、すでに述べたように、純アルミナ触媒もメタノールを還元剤とした場合に低温で高い NO 選択還元性能を発現するので、企業（コスモ石油、堺化学、ヤンマーディーゼル）が主導して、定置式ディーゼルエンジンを対象として、アルミナハニカム触媒とメタノール還元剤を用いた排ガス脱硝触媒システムの開発を行った。

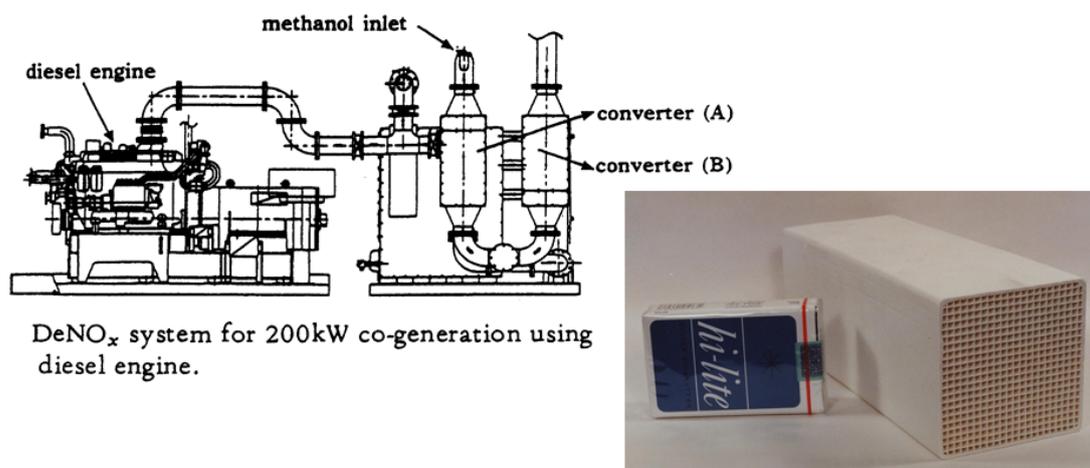


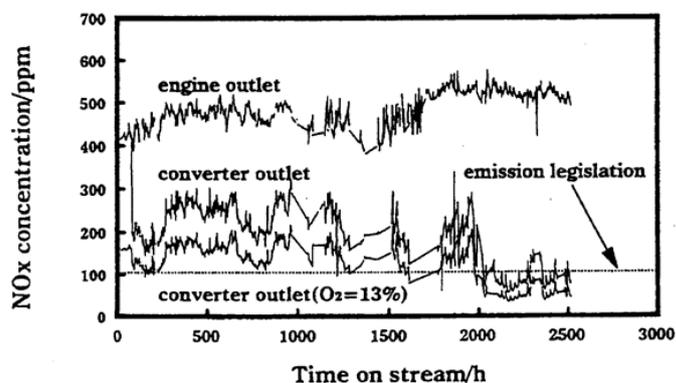
図24 定置式ディーゼルエンジン排ガス脱硝触媒システムとアルミナ製ハニカム触媒



図25 定置式ディーゼルエンジン排ガス脱硝触媒システムの外観

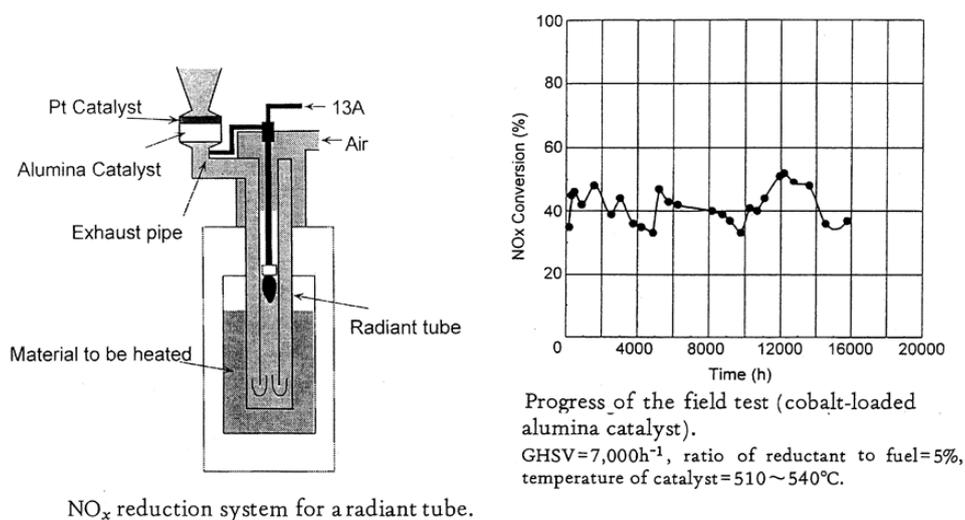
図 2 4 に純アルミナから製造されたハニカム触媒と脱硝触媒システムの構成図を、また図 2 5 にシステムの外観を示す。アルミナは種類により活性が異なるが、アルカリや硫黄分、鉄などを含まない純度の高いアルミナが高活性を示す。また、本触媒システムの長時

間運転による実証試験を行ったところ、**図 26** に示したとおり、NO_x 規制値をクリアするとともに、2500 時間以上の触媒寿命を達成することを確認した²⁹⁾。さらに、メタノールを還元剤とすることから、メタノールディーゼルエンジン排ガス NO_x 除去にも展開し、その有効性を確認することができた³⁰⁾。ただ、残念ながら、今日まで商業化を実現することはできていない。なお、本技術の波及効果としては、大阪ガスが、天然ガスの高温ガス燃焼器 (Radiant Tube) の排ガス中の NO_x を除去できる Co/Al₂O₃ 触媒を開発し、1 万 6 千時間の触媒寿命を確認している (**図 27**)³¹⁾。ちなみに、本触媒システムは天然ガスの主成分のメタンではなく、共存するプロパンが還元剤として働いていることが確認されている。



Variation of NO_x concentration, ex-haust gas temperature and pressure loss on the deNO_x system for 200kW co-generation.
 Conditions: SV=7200h⁻¹, CH₃OH/NO_x=ca. 2.5.
 Catalyst: Al₂O₃(B) honeycomb.

図26 定置式ディーゼルエンジン排ガス脱硝触媒システムの長期性能試験



NO_x reduction system for a radiant tube.

Progress of the field test (cobalt-loaded alumina catalyst).
 GHSV=7,000h⁻¹, ratio of reductant to fuel=5%,
 temperature of catalyst=510~540°C.

図27 高温ガス燃焼器用排ガスNO_x除去触媒システム (Co/Al₂O₃触媒、大阪ガス)

5. 水素、CO による NO 選択還元触媒の研究

5. 1 水素による NO 選択還元

炭化水素と同じく、従来、水素も酸素共存下の NO 選択還元 (H_2 -SCR) には効果がないとされてきたが、1990 年代後半に、担持 Pt や Pd 触媒が本反応に活性を示すことが初めて報告された³²⁾。筆者らは、2000 年代に入り HC-SCR 触媒の実用化に行き詰った状況にあったので、 H_2 -SCR に新たに取り組むことにした。この時、ディーゼル排ガス処理が目標にあったため排ガス中に含まれている SO_2 の影響を念頭に置きつつ研究を進めた。なお、NEDO や PEC からの研究資金とコスモ石油からの研究員派遣も続いており、これらの研究資源を引き続き投入して研究を行った。

まず、 H_2 -SCR に活性を示す触媒種についての幅広い知見を得るため、シリカとアルミナを担体として 3 種の白金族金属 (Pt, Pd, Ir) を担持した触媒の 10% 酸素存在下の H_2 -SCR 活性を、共存 SO_2 の濃度を変えて調べることにした。結果を図 28 に示すが、Pt/ SiO_2 、Pt/ Al_2O_3 は確かに H_2 -SCR 活性を示すことが確認できた。一方、Ir と Rh を担持した触媒は H_2 -SCR 活性は高くない。ただし、ここで大変興味深い点は共存 SO_2 の影響である。反応ガスに 20ppm の SO_2 を導入すると、Pt 担持触媒特に Pt/ SiO_2 は被毒を受け活性が大きく低下するが、逆に、Ir/ SiO_2 、Rh/ SiO_2 は、 SO_2 が共存することにより NO 還元率が大きく向上することが見出された。すなわち、Pt や Pd 触媒による H_2 -SCR では共存 SO_2 が反応を阻害するが、 SO_2 非共存下で活性をほとんど示さない担持 Ir や Rh 触媒が、 SO_2 共存下で高活性を発現するという新事実を発見した³³⁾。 SO_2 は一般的に触媒毒として作用するが、本反応では SO_2 が NO 還元を促進することを示し、基礎研究としてもディーゼルへの実用化の観点でも極めて興味深い結果であった。なお、Ir と Rh の担体としてはシリカが最も効果的であり、アルミナではこの SO_2 による活性向上効果は小さい。ここで見出された SO_2 共存下での H_2 -SCR 活性発現は、硫黄成分を含む軽油を使用するディーゼル排ガス処理に極めて有利な特性である。

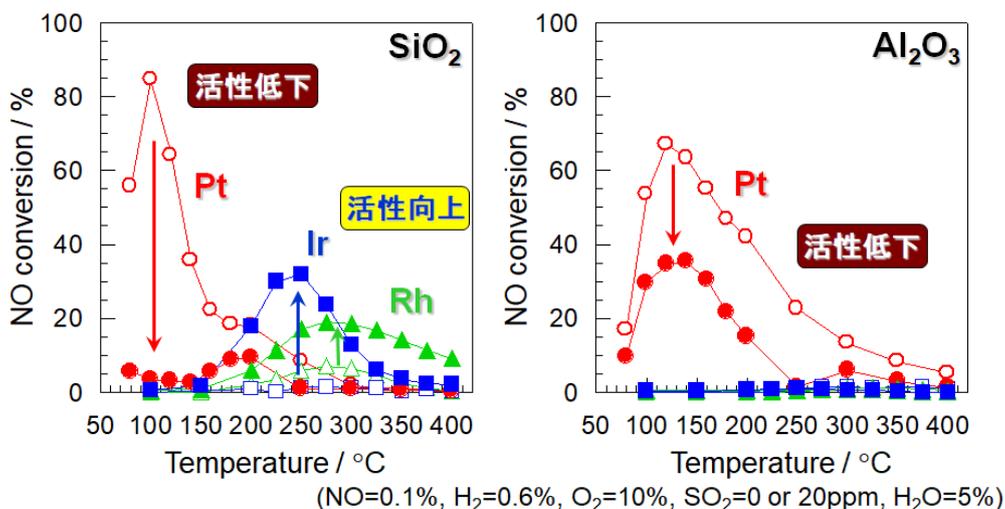
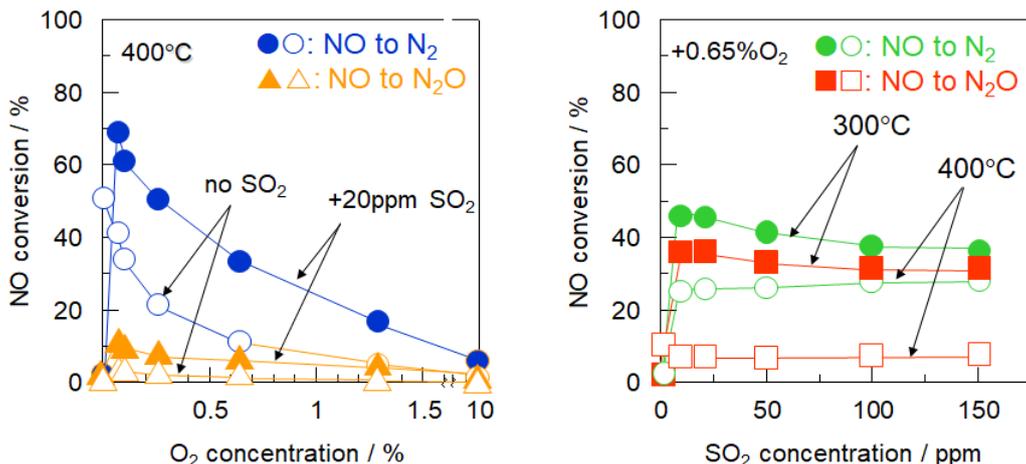


図28 シリカおよびアルミナ担持貴金属触媒の H_2 -SCR活性

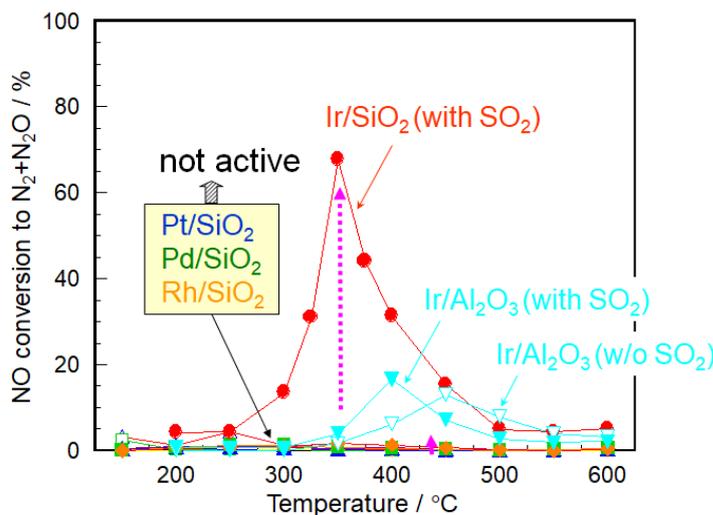
次に、Ir/SiO₂触媒によるH₂-SCRにおける共存O₂とSO₂濃度の詳細な影響を調べたところ図29のような結果を得た³⁴⁾。すなわち、SO₂が共存しない場合、O₂非存在下でNO還元率が最も高く、O₂濃度とともにNO還元率が下がる典型的な非選択還元の見られる。一方、SO₂共存条件では、O₂非存在下でNO還元が起こらないが、数百ppmのO₂が加わるとNO還元率が激増することがわかった。ただし、それ以上の高濃度のO₂濃度でNO還元率は低下し、NO還元が阻害された。これは一般的な選択還元の見られる挙動である。



Conditions: NO= 1000ppm, H₂= 3000ppm, O₂, SO₂, H₂O= 10%, W/F= 0.027 gscm⁻³

図29 0.5%Ir/SiO₂触媒によるH₂-SCRにおける共存O₂とSO₂濃度の影響

続いて、Ir/SiO₂の活性を改良するため、添加物効果を検討した。その結果、アルカリ金属やアルカリ土類金属を添加すると活性が向上し、Liの添加が最も効果的であった³⁵⁾。Liの効果は酸素濃度が高いときに顕著であり、X線回折等による解析により、その原因は、活性種のIrをより活性な金属状態に保つためであると考えられた。なお、Rh/SiO₂もH₂-SCRに活性であり、本触媒に対しては、Znが同様の効果を示した³⁶⁾。



NO=1000ppm, CO=6000ppm, O₂=5%, SO₂=0 or 20ppm, H₂O=6%, W/F=0.027gscm⁻³

図30 5%白金族担持触媒のCO-SCRにおける共存SO₂の影響

5. 2 COによるNO選択還元

非常に興味深い点は、Ir/SiO₂におけるO₂-SO₂のNO還元促進効果がH₂-SCRのみならずHC-SCR、さらに酸素共存下のCOによるNO選択還元(CO-SCR)にも見出されたことである。これは、COも選択還元の還元剤として広く使える可能性を示している。そこで、担持白金族金属触媒によるCO-SCRについても詳細に検討した。共存SO₂の影響を詳しく調べたところ、図30のような結果が得られた³⁷⁾。CO-SCRの場合、H₂-SCRと異なって、SO₂共存下でも非共存下でもPt/SiO₂、Pd/SiO₂、Rh/SiO₂はNO還元活性をほとんど示さなかった。一方、Ir/SiO₂とIr/Al₂O₃触媒は、SO₂非共存下ではNO還元活性が低かったが、SO₂の存在によってCO-SCR還元活性の向上が見られた。すなわち、CO-SCRはIr触媒のみの特性であるといえる。なお、触媒活性はIr/Al₂O₃よりもIr/SiO₂が高い。

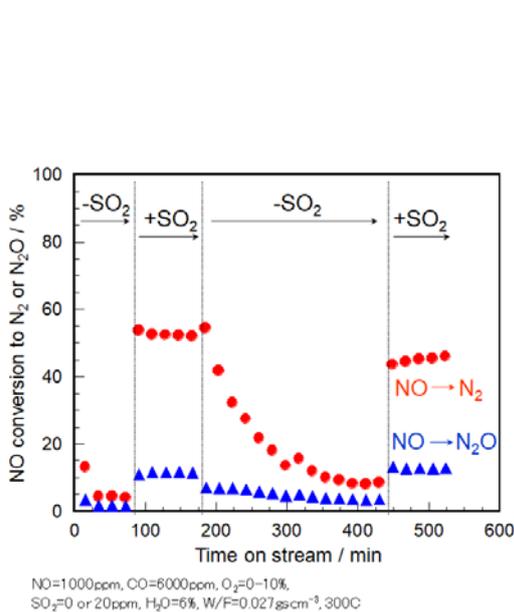


図31 Ir/SiO₂上のCO-SCRにおける共存SO₂のON-OFFの効果

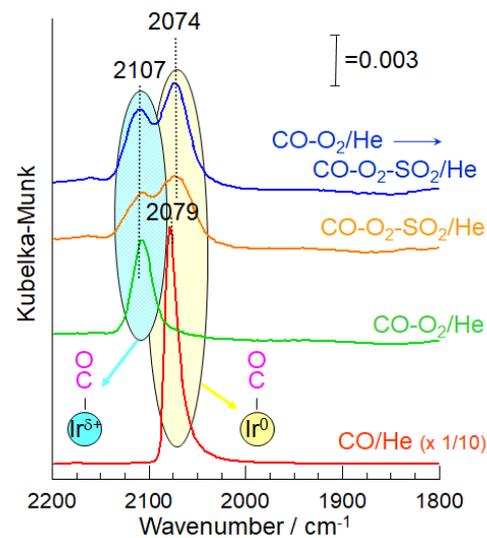
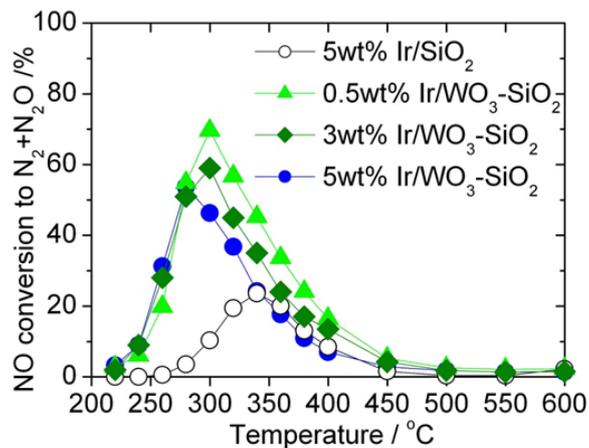


図32 COプローブ分子を用いる赤外分光法によるIr/SiO₂上のIrの価数分析 (CO= 6000ppm, O₂= 5%, SO₂= 20ppm, T= 250°C)

H₂-SCRでも見られた本反応におけるSO₂の効果は実用的にも基礎研究としても大変興味深いので、より詳細にその要因を検討した³⁸⁾。まず、Ir/SiO₂を硫酸で処理したところ、活性はほとんど消失したので、SO₂が硫酸となって触媒に吸着した酸の効果ではないことがわかった。CO-SCR反応においてSO₂の供給をON-OFFさせてその効果を見た結果を図31に示すが、SO₂を供給するとただちにNO還元率が向上し、一方供給を停止すると徐々にNO還元率が低下したことから、触媒上に吸着したSO₂が活性向上の要因であることが示唆される。さらに、吸着COをプローブ分子とする赤外吸収スペクトル(IR)により、担持されているIrの酸化状態を測定した結果を図32に示す。その結果、酸素存在下で担持Irは酸化物となるが、そこにSO₂を導入するとIrは酸素が共存していても金属Ir種に還元されることが判明した。この結果から、本反応の触媒活性種はIrの金属種であり、SO₂は酸素存在下においても担持されているIrを還元状態に保つ働きを有すること、すなわちIrの酸化劣化を抑制する効果があると結論した。

5. 3 CO-SCR 用触媒の改良と実用化検討

次に、CO-SCR に高い活性を示す Ir/SiO₂ の改良について検討した。まず、添加物効果について調べたところ、H₂-SCR と同様、塩基性酸化物の添加効果が認められた。さらに、酸性酸化物である W³⁹⁾や Nb⁴⁰⁾の添加が同じく高い活性向上効果を示した。図 3 3 に W の添加によって活性が向上する様子を示す。この W 添加 Ir/SiO₂ (及び Nb 添加 Ir/SiO₂) の最大の特徴は、SO₂ 非共存下でも高い CO-SCR 活性を示すことである。Ir/SiO₂ 触媒は SO₂ が共存しないと活性は低く、NO 還元のためにはある程度高濃度 SO₂ の共存が必要であったが、ディーゼル排ガス中の SO₂ は近年軽油の深度脱硫によって大きく低下しており、実用的に低濃度 SO₂ 条件でも高い活性を示す触媒が求められていた。この点 W 添加 Ir/SiO₂ 触媒は優れた特性を有している。なお、W の添加は、SiO₂ にまず W を添加して修飾し次に Ir を担持した触媒でも、W を Ir/SiO₂ に後添加した触媒でも共に認められた。



担持量: WO₃=10wt%, Ir = 5wt%,
 Reaction conditions: NO= 500ppm, CO= 3000ppm, O₂= 5%,
 SO₂= 1ppm, H₂O= 6% /He, SV= 75000h⁻¹

図33 CO-SCR用Ir/SiO₂触媒に対するWの添加効果

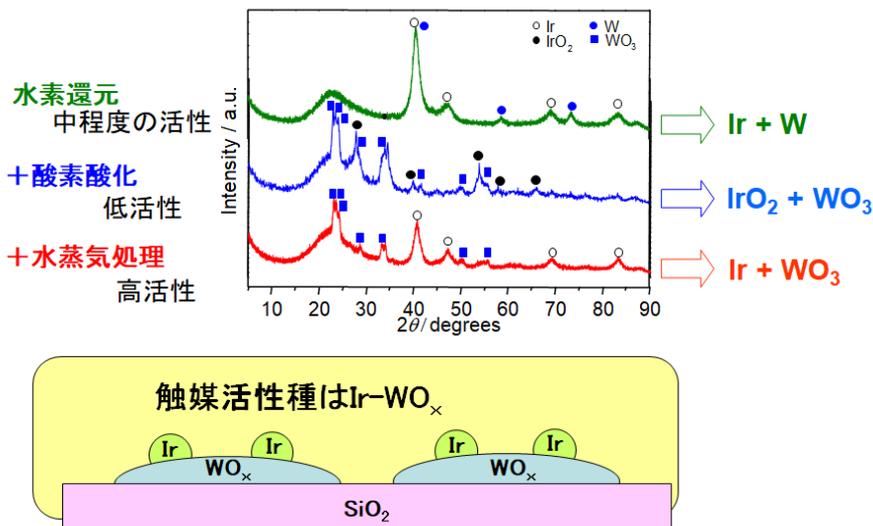


図34 Ir/WO₃-SiO₂触媒の前処理の影響(XRDによる構造解析)

W 添加 Ir/SiO₂ 触媒は前処理条件によって大きく変化する。図 3 4 に示したが、通常の水素還元で調製した触媒に対し、酸素で酸化処理調製をすると活性は大きく低下した。一方、水素+水蒸気による前処理で調製すると活性が最も高くなった。この触媒では Ir は金属種、W は酸化物の状態で存在することが X 線回折により明らかとなった。図 3 5 に示したように、W を蒸着した Ir 金属単結晶を使用した NO-TPD による表面科学的な検討において、水素還元後若干の酸化処理を加えると Ir は金属種で W は酸化物の状態となり、このときに高い NO 解離活性を示す。これらの解析により、本触媒では Ir と WO_x から成る新規複合触媒活性種が生成したものと結論している。

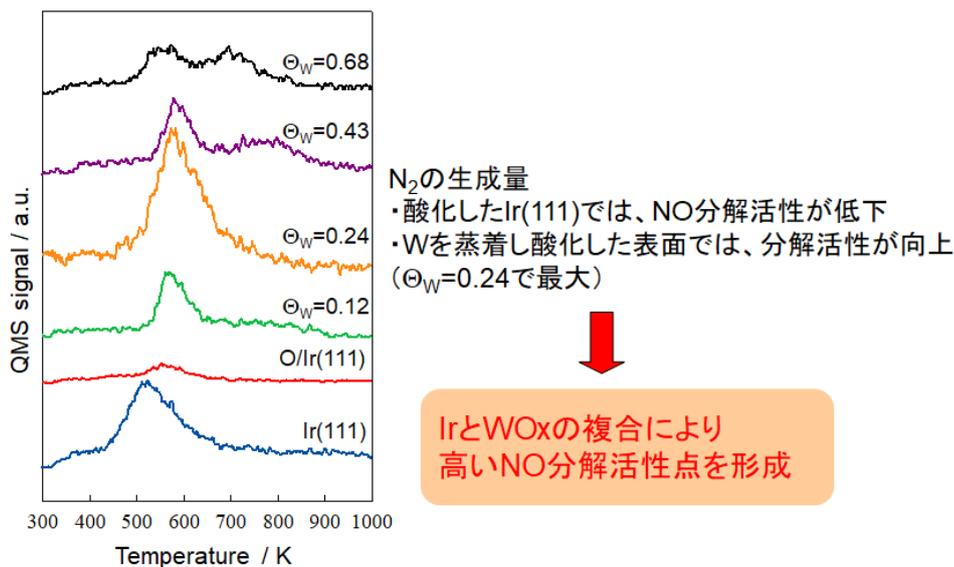
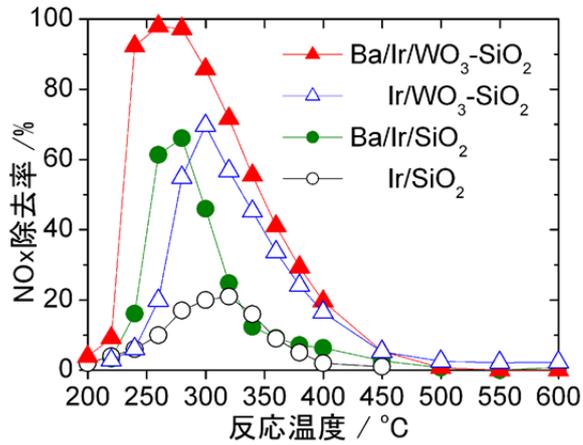


図35 WO₃/Ir(111)モデル表面でのNO-TPDによるNO分解活性の解析

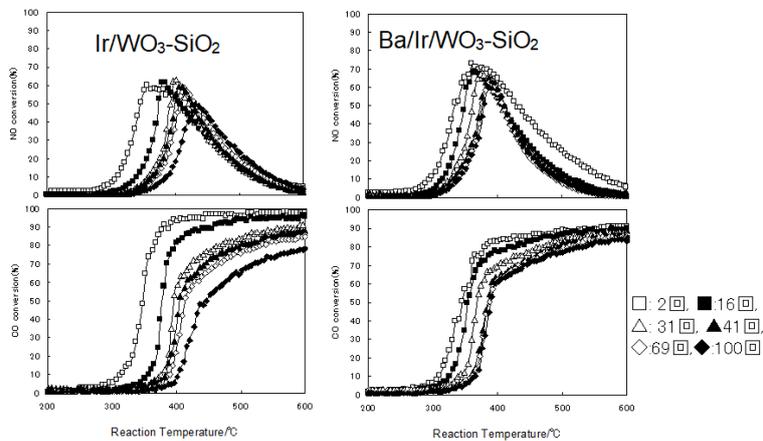
Ir/WO₃-SiO₂の更なる改良を検討したところ、図 3 6 に示すように、Ba を添加すると触媒性能はさらに向上した⁴¹⁾。以上のように高い性能を有する CO-SCR 用触媒が見出されたので、最後にその実用性能を検証した。コージェライトハニカム担体に Ir/WO₃-SiO₂ と Ba/Ir/WO₃-SiO₂ をコーティング担持したハニカム型触媒を調製し、モデル排ガスを用いて、100 回昇降温を繰り返した触媒耐久試験結果を図 3 7 に示す⁴²⁾。その結果、これら触媒は十分な NO 還元率を達成できるとともに、活性温度は徐々に高くなるものの 100 回昇降温後も高い活性を維持し、高い触媒寿命を有することが確認できた。なお、Ba と W を同時添加した Ir/SiO₂ 触媒は無添加 Ir/SiO₂ 触媒に比べて幅広い温度ウインドウとより高い耐久性を有している。なお、触媒劣化の要因は活性金属の Ir の酸化であり、触媒を還元処理することにより回復できることが判明している。

最後に、メタル担体に担持したハニカム触媒を作成して実ディーゼル排ガスに対する性能を調べたところ、外部から CO 還元剤を供給するという条件ながら、実ディーゼルエンジン排ガスに対しても NO_x 除去性能を有することを確認できた⁴³⁾。図 3 8 にエンジン試験装置と触媒評価結果を示すが、200℃～400℃の範囲で有効に NO_x を低減できた。



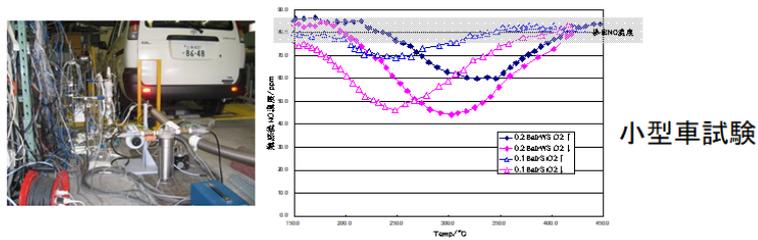
NO= 500 ppm, CO= 3000 ppm, O₂=5%, H₂O= 6%, SO₂= 1 ppm,
W/F=0.027 gscm⁻³ (SV = 約70000 h⁻¹)

図36 CO-SCR用Ir/SiO₂触媒のW、Ba添加による活性改良



Reaction conditions: 500 ppm NO, 3000 ppm CO, 5% O₂, 6% H₂O, 1 ppm SO₂ and N₂ balance was passed through the catalyst at a gas flow rate of 1,000 cm³min⁻¹ (SV = ca. 60,000 h⁻¹).

図37 ハニカム触媒触媒の活性試験(100回昇降温試験)



小型車試験



10Lエンジン試験

図38 CO-SCR触媒の実ディーゼル排ガス試験

6. 研究のまとめと展望

排ガス中の NO_x 除去触媒技術として、従来大型ボイラー対象のアンモニア選択還元法、およびガソリン車用三元触媒法が実用化されてきたが、ディーゼル自動車に適用できなかったことから、1980年代後半から新たな NO_x 除去触媒技術の研究開発に取り組んだ。

当初、理想的な NO 直接分解触媒の性能向上に挑戦し、ある程度触媒性能改良を達成したが、共存酸素による反応阻害が大きく、実用化のためには更なる研究のブレークスルーが必要であることが明らかとなった。

その後、1990年頃、新たな研究展開により、炭化水素による NO 選択還元法 (HC-SCR) が見出され、特に筆者らは本反応にアルミナなど幅広い触媒が有効である事実を発見した。この画期的な研究成果は1990年代の NO_x 触媒研究ブームの契機ともなった。さらに、2000年代以降、水素、一酸化炭素 (CO) を還元剤とする新規の NO 選択還元法 (H₂-SCR、CO-SCR) の開発に展開し、新たな触媒の開発に成功した。これらの新触媒反応は、実排ガスに対しても十分な効果的であることが確認されたが、残念ながら、その後ディーゼル車排ガス規制の予想以上の強化が進み、実用化という観点では今一步という結果になった。現在、ディーゼル車排ガスの実用的触媒技術としては、大型車では先にアンモニア選択還元法の派生技術である尿素選択還元 (尿素 SCR)、および小型車では三元触媒の派生技術である NO_x 吸蔵還元法 (NSR) の研究が進み、この二つの触媒技術が実用化されるに至っている。しかし、これらの触媒法は、前者は尿素供給のインフラ構築、後者は複雑なシステム制御が課題であり、原理的には、これらの方法よりも燃料起源の還元剤を使用できる HC-SCR、CO-SCR、H₂-SCRの方が好ましい。HC-SCRは1990年代に一時リーンバーンガソリン車で実用化されたほか、2010年代に入って中型ディーゼルトラックを対象とした HC-SCR 触媒システムが実用化されることとなり、今後さらなる技術の進展を期待したい。なお、**図 39**に NO_x 除去触媒技術のまとめ、**図 40**にこれまでの NO_x 除去触媒技術の研究の流れをまとめておく。

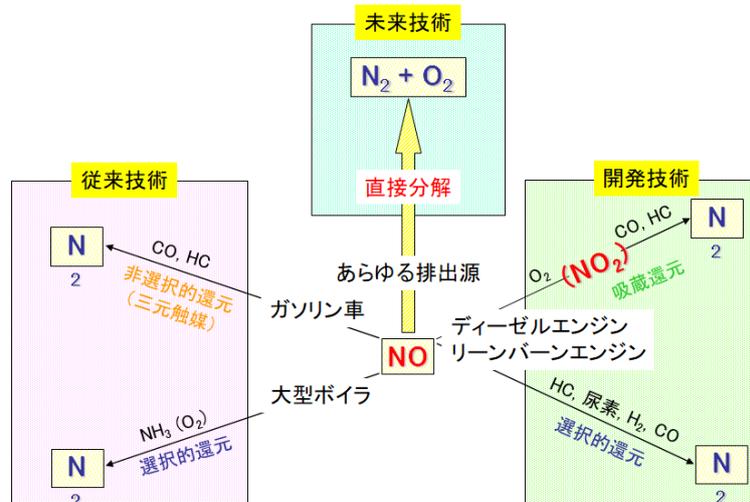


図39 NO_x除去触媒技術のまとめ

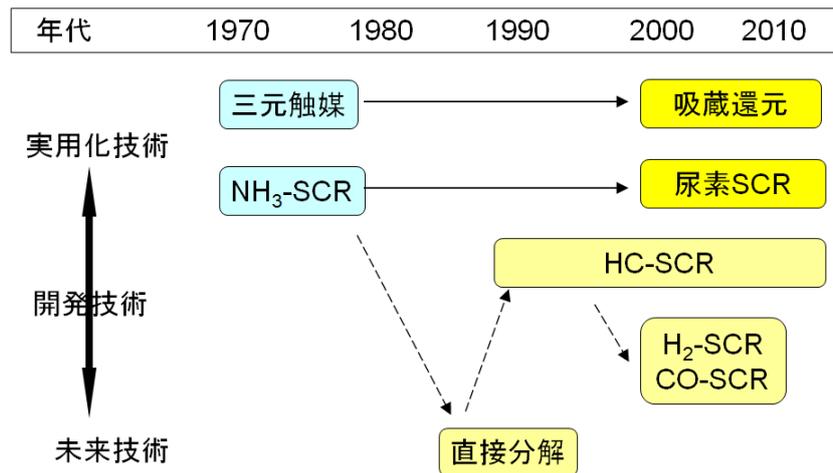


図40 NOx除去触媒研究の流れ

最後に、これまでの研究を振り返って、得られた教訓、感想、反省点等を最後に述べておきたい。

(1) 研究を進める上では、考えて何もしないより、まずアイデアを試してみることが大事である。

(2) 実験データは研究を進める上での重要なベースなので、その取得には細心の注意を払い、間違ったデータや確信のないデータは出さないことが重要である。理屈は後でも考えられ訂正もきくが、データは修正不可能である。

(3) 思い込みは間違いの元なので、なるべくとらわれないことが大事である。ただし、思い込みを完全になくすのは難しい。また、研究には運も関係することがある。

(4) 本研究の遂行に当たっては、研究資源、特にマンパワーの制限から触媒開発がメインの仕事になってしまい、触媒の本質を調べる基礎研究がおろそかになってしまったことは大きな反省点である。

(5) 真の実用化のためには多く超えるべきバリアがあり、難しいことを実感した。

(6) 研究はひとりではできない。人々の協力が必須である。

7. 謝辞

本研究は、多くの共同研究者のご協力、並びに多くの方々のご指導の賜物である。以下に当時の所属と名前を挙げて感謝申し上げます。

(1) 産業技術総合研究所（旧化学技術研究所、旧物質工学工業技術研究所等）

研究グループ：伊藤建彦・金田一嘉昭・羽田政明・佐々木基・稲葉仁・鈴木邦夫・Asima Sultana・藤谷忠博・中村功・高橋厚

上司：若林勝彦・西嶋昭生・高谷晴生

ポスドク：T. Maunula・K. Foster・Y. S. Sun・F. Ouyang・Pusparatu・玉井司

研究補助職員：長谷川喜丈・千葉晃嗣・柴雅子・新井保江・佐藤直子

東京理科大学学生：桜田典久・大冢進一・神力学・森田智子・工藤晴子・坪井吾朗・勝田泰弘・青木直也

慶應義塾大学学生：小西直哉・張能太郎・小濱健

関連グループ：葭村雄二・松林信行・島田広道、旧資源環境技術総合研究所：小淵存・難波哲哉・内澤潤子、旧機械技術研究所：後藤新一・小熊光晴・辻村拓

(2) コスモ石油(株)

派遣研究員：田畑光紀・吉成知博・佐藤一仁・藤本尚則・加藤勝博

研究所職員：菅沼藤夫・土田裕志・宮本勝美・薄井一司・北原太美男・金井作信・山崎初太郎・竹原貞夫・南谷弘・世羅力

(3) 堺化学(株)／ヤンマーディーゼル(株)／(財)日本自動車研究所／(株)いすゞ中央研究所

仲辻忠夫・清水宏益・安間源司・由利誠・瀬古俊之・土屋賢次・西村輝一・島崎直基

(4) フランス科学技術庁 (CNRS)

D. Duprez・J-C. Menezo・E. Joubert・E. C. Corbos・J. Barbier・M. Daturi・N. Bion・J.C. Lavalley・M. Breysse・C. Geantet

(5) 大学関係者

上野晃史・角田範義・三浦弘・御園生誠・乾智行・菊地英一・瀬川幸一・岩本正和・寺岡靖剛・薩摩篤・春田正毅・杉義弘・竹平勝臣

(6) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) ／石油産業活性化センター (PEC)

村川健一・井口俊勝・大森宏・原谷裕三・内沼一雄・木下晃

8. 参考文献

- 1) J. W. Hightower, D.A. Van Leirsburg, ed. by R. L. Klimisch, J. G. Larson, "Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", Plenum Press, New York, 63 (1975).
- 2) A. Amirnazmi, J. E. Benson, M. Boudart, *J. Catal.*, **30**, 55 (1973).
- 3) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine, S. Kagawa, *Chem. Lett.*, **1989**, 213 (1989).
- 4) 内島, *表面*, **18**, (132) (1980).
- 5) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, *Chem. Lett.*, **19**, (7), 1069 (1990).
- 6) M. Haneda, Y. Kintaichi, N. Bion, H. Hamada, *Applied Catal. B*, **46**, (3), 473 (2003).
- 7) M. Haneda, G. Tsuboi, Y. Nagao, Y. Kintaichi and H. Hamada, *Catal. Lett.*, **97**, (3-4), 145 (2004).
- 8) 小討論会「窒素酸化物低減のための触媒技術」(1990).
- 9) 浜田, *ペトロテック*, **18**, (8), 848 (1995).

-
- 10) 岩本, 小討論会「窒素酸化物低減のための触媒技術」予稿集, 17 (1990).
 - 11) W. Held, A. Koenig, T. Rihter, L. Ruppe, *SAE paper*, 900496 (1990).
 - 12) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, *Appl. Catal.*, **64**, L1 (1990).
 - 13) Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, *Catal. Lett.*, **6**, 239 (1990).
 - 14) H. Hamada, *Catal. Today*, **22**, 21 (1994).
 - 15) M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today*, **10**, 57 (1991).
 - 16) H. Hamada, Y. Kintaichi, T. Yoshinari, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, *Appl. Catal. A.*, **88**, (1), L1 (1992).
 - 17) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, *Appl. Catal.*, **70**, L15 (1991).
 - 18) M. Haneda, N. Bion, M. Daturi, J. Saussey, J-C. Lavalley, D. Duprez, H. Hamada, *J. Catal.*, **206**, 114 (2002).
 - 19) H. Hamada, *Catalysis Surveys from Japan*, **1**, (1), 53 (1997).
 - 20) 藤本, 佐藤, 吉成, 金田一, 稲葉, 羽田, 浜田, *石油誌*, **40**, (6), 510 (1997).
 - 21) M. Inaba, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Catal. Lett.*, **36**, (3,4), 223 (1996).
 - 22) M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **20**, (4), 289 (1999).
 - 23) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, *Appl. Catal.*, **75**, L1 (1991).
 - 24) H. Hamada, M. Haneda, N. Kakuta, H. Miura, K. Inami, T. Nanba, W. Q.Hua, A. Ueno, H. Ohfune and Y. Udagawa, *Chem. Lett.*, **26**, (9), 887 (1997).
 - 25) T. Nanba, A. Uemura, A. Ueno, M. Haneda, H. Hamada, N. Kakuta, H. Miura, H. Ohfune, Y. Udagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, (10), 2331 (1998).
 - 26) M. Haneda, Y. Kintiachi, H. Shimada, H. Hamada, *J. Catal.*, **192**, 137 (2000).
 - 27) M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Catal. Lett.*, **55**, (1), 47 (1998).
 - 28) M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **20**, (4), 289 (1999).
 - 29) H. Tsuchida, M. Tabata, K. Miyamoto, T. Yoshinari, H. Yamazaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, T. Nakatsuji, M. Yoshimoto, *SAE Paper*, 940242, 119 (1994).
 - 30) T. Seko, K. Tsuchiya, H. Hamada, H. Tsuchida, *SAE Paper*, 952494, 1 (1995).
 - 31) 田畑, 中平, 大塚, *触媒*, **39**, (3), 235 (1997).
 - 32) K. Yokota, M. Fukui and T. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.*, **121/122**, 273 (1997).
 - 33) T. Yoshinari, K. Sato, M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Catal. Commun.* **2**, (5), 155 (2001).
 - 34) T. Yoshinari, K. Sato, M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **41**, 157 (2003).

-
- 35) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Haneda, H. Kudo, Y. Nagao, T. Yoshinari, K. Sato, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29**, (5), 2171 (2004).
 - 36) Y. Hasegawa, M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **60**, 41 (2005).
 - 37) M. Haneda, T. Yoshinari, K. Sato, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Chem. Commun.*, **2003**, (22), 2814 (2003).
 - 38) M. Haneda, Pusparatu, Y. Kintaichi, I. Nakamura, M. Sasaki, T. Fujitani, H. Hamada, *J. Catal.*, **229**, (1), 197 (2005).
 - 39) A. Takahashi, I. Nakamura, M. Haneda, T. Fujitani, H. Hamada, *Catal. Lett.*, **112**, (3-4), 133 (2006).
 - 40) T. Tamai, M. Haneda, T. Fujitani, H. Hamada, *Catal. Commun.*, **8**, (6), 885 (2007).
 - 41) A. Takahashi, T. Fujitani, I. Nakamura, Y. Katsuta, M. Haneda, H. Hamada, *Chem. Lett.*, **35**, (4), 420 (2006).
 - 42) M. Sasaki, A. Sultana, M. Haneda, H. Hamada, *Topics Catal.*, **52**, 1803 (2009).
 - 43) 佐々木, 三田, 辻村, 難波, 小渕, 羽田, 浜田, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **51**, (6), 356 (2008).

9. 本研究の内容に関する解説・総説

- 1) 浜田秀昭, 炭化水素類を用いる NO_x の選択的接触除去技術の進歩, *触媒*, **33**, 320 (1991).
- 2) 伊藤建彦, 浜田秀昭, 金田一嘉昭, 佐々木基, 炭化水素類を用いる NO_x の選択接触還元, *表面*, **30**, (4), (1991).
- 3) M. Iwamoto, H. Hamada, Removal of Nitrogen Monoxide from Exhaust Gases through Novel Catalytic Processes, *Catal. Today*, **10**, 57 (1991).
- 4) 浜田秀昭, 炭化水素類による窒素酸化物選択還元触媒の開発, *化学と工業*, **44**, (12), 2106 (1991).
- 5) H. Hamada, New Catalytic Technologies to Remove Nitrogen Oxides from Exhaust Gases, *Now & Future*, **7**, (27), 6 (1992).
- 6) 浜田秀昭, 自動車排ガス触媒の最近の研究動向, *JETI*, **1992**, (6), 82 (1992).
- 7) 浜田秀昭, リーンバーンエンジン技術: リーンバーンエンジン排ガス脱硝触媒技術, *日本の科学と技術*, **34**, (269), 44 (1993).
- 8) 浜田秀昭, ディーゼル・リーンバーンエンジン自動車排ガス脱硝触媒, *サンシャインジャーナル*, **12**, (2), 15 (1993).
- 9) 浜田秀昭, 排ガス NO_x 除去触媒の研究動向, *自動車研究*, **16**, (12), 481 (1994).
- 10) H. Hamada, Selective reduction of NO by hydrocarbons and oxygenated

-
- hydrocarbons over metal oxide catalysts, *Catal. Today*, **22**, 21 (1994).
- 11) 浜田秀昭, NO の直接分解, ペトロテック, **18**, (10), 848 (1995).
 - 12) 若林勝彦, 浜田秀昭, 環境問題と触媒技術, ケミカルエンジニアリング, **40**, (8), 626 (1995).
 - 13) H. Hamada, Cooperation of catalytic species for the selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons, *Catalysis Surveys from Japan*, **1**, (1), 53 (1997).
 - 14) 浜田秀昭, 窒素酸化物除去触媒の研究動向, 物質研報告, **5**, (2), 39 (1997).
 - 15) 浜田秀昭, ディーゼル・リーンバーンエンジン排ガス中の窒素酸化物除去触媒, 化学装置, **39**, (7), 38 (1997).
 - 16) 浜田秀昭, NO_x 除去触媒の最近の研究動向, ニューセラミックス, **1997**, (7), 41 (1997).
 - 17) 羽田政明, 浜田秀昭, 研究室見せて, ペトロテック, **22**, (7), 558 (1999).
 - 18) 浜田秀昭, 排ガス処理用触媒, 日本エネルギー学会誌, **77**, (5), 382 (1998).
 - 19) 浜田秀昭, エンジンの低燃費化と脱硝触媒, 工業技術, **39**, (4), 38, (1998).
 - 20) 浜田秀昭, DeNO_x 触媒, 工業材料, **47**, (1), 86 (1999).
 - 21) M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, Selective reduction of nitrogen monoxide with propene over Ga₂O₃-Al₂O₃: Structural characterization and reaction mechanistic study, *Recent Res. Devel. Physical Chem.*, **5**, 15 (2001).
 - 22) 浜田秀昭, ディーゼルエンジンの排ガス浄化技術, 粉体と工業, **33**, (10), 58 (2001).
 - 23) 浜田秀昭, 羽田政明, 研究室紹介, 触媒, **44**, (3), 218 (2002).
 - 24) 浜田秀昭, 自動車排ガス規制と後処理対策技術の動向, 触媒, **45**, (3), 224 (2003).
 - 25) 浜田秀昭, 自動車排気ガス浄化触媒材料, 未来技術, **3**, (10), 6 (2003).
 - 26) 浜田秀昭, 小淵存, ディーゼル NO_x と PM 後処理技術の展望, エンジンテクノロジー, **6**, (4), 14 (2004).
 - 27) 浜田秀昭, 非アンモニア系還元剤による NO の選択的接触還元, 触媒, **50**, (2), 171 (2008).
 - 28) 濱田秀昭, 窒素酸化物除去用新規触媒の開発と高度化, ペトロテック, **34**, (8), 516 (2011).
 - 29) 濱田秀昭, 羽田政明, 一酸化炭素による NO 選択還元用イリジウム触媒の研究開発, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **55**, (2), 87 (2012).
 - 30) H. Hamada, M. Haneda, A review of selective catalytic reduction of nitrogen oxides with hydrogen and carbon monoxide, *Appl Catal. A*, **421**, 1 (2012).
 - 31) M. Haneda, H. Hamada, Recent progress in catalytic NO decomposition, *Comptes Rendus Chimie*, **19**, 1254 (2016).

10. 筆者略歴

濱田秀昭 (HAMADA Hideaki)

(1) 経歴

- 1972年3月 東京大学理学部化学科卒業
1974年3月 東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了
1974年4月 通商産業省工業技術院東京工業試験所第4部第2課研究員
1982年4月 化学技術研究所工業触媒部主任研究官
1982年10月～1983年9月 通産省工業技術院研究開発官室併任
1984年8月～1985年8月 科学技術庁長期在外研究員(スタンフォード大学客員研究員)
1988年9月 工学博士(東京大学大学院工学系研究科)
1993年1月 物質工学工業技術研究所機能表面化学部触媒反応研究室長
2001年4月 産業技術総合研究所環境調和技術研究部門副研究部門長
2004年5月 産業技術総合研究所環境化学技術研究部門副研究部門長
2007年4月 産業技術総合研究所新燃料自動車技術研究センター副研究センター長
2014年4月 産業技術総合研究所触媒化学融合研究センター招聘研究員
2015年4月 産業技術総合研究所名誉リサーチャー

(2) 受賞歴

- 1992年6月2日 化学技術研究所所長賞(研究功績賞)
1993年4月12日 科学技術庁・第52回注目発明
1996年4月16日 科学技術庁長官賞(研究功績賞)
1999年5月20日 石油学会論文賞
2008年3月28日 触媒学会 学会賞(学術部門)
2011年5月17日 石油学会 学会賞
2015年8月21日 自動車技術会技術部門貢献賞
Catalysis Today Top Cited Article Award, Elsevier, Catalysis Today, Volume 10, Issue 1,

30 August, 1991, Pages 57-71

(3) 学会・大学等役職

1) 触媒学会

- ・理事・関東地区(東日本地区)幹事長(2007～2009)
- ・副会長(2013)
- ・会長(2014)
- ・名誉会員(2020～)

2) 石油学会

- ・理事(2003～2014)
- ・運営会議議長(2011～2012)
- ・顧問(2015～2020)
- ・名誉会員(2021～)

3) 自動車技術会

- ・技術部門排気触媒システム部門委員会委員長 (2016～2017)

4) 大学教官 (併任)

- ・東京理科大学非常勤講師 (1997～2013) ・客員教授 (2004～2008)
- ・東京工業大学非常勤講師 (2001)
- ・上智大学客員教授 (2002～2008)
- ・静岡大学客員教授 (2015～2016)
- ・九州大学非常勤講師 (2018)

5) その他

- ・人工光合成化学プロセス技術研究組合理事長 (2017～)

受理日：令和3年11月24日